

**Composition cosmétique comprenant une cellulose ou un dérivé de
cellulose modifiés liposolubles**

La présente invention se rapporte à une composition cosmétique de maquillage
5 ou de soin des matières kératiniques telles que de la peau, y compris du cuir
chevelu, aussi bien du visage que du corps humain, les lèvres, les ongles, des
fibres kératiniques tels que les cils, les sourcils, les cheveux comprenant un
milieu cosmétiquement acceptable contenant une cellulose modifiée liposoluble
ou un dérivé de cellulose modifié liposoluble.

10

La composition peut être une composition de maquillage telle qu'une poudre libre
ou compactée, un fond de teint, un fard à joues ou à paupières, un produit anti-
cerne, un blush, un rouge à lèvres, un baume à lèvres, un brillant à lèvres, un
crayon à lèvres ou à yeux, un mascara, un eye-liner, un vernis à ongles ou
15 encore un produit de maquillage du corps ou de coloration de la peau.

Par composition de maquillage, on entend une composition destinée à déposer
un film coloré sur la peau. Les compositions de maquillage comprennent de
préférence une matière colorante telle qu'un colorant ou un pigment.

20 Les compositions de maquillage connues présentent souvent une mauvaise
tenue dans le temps et en particulier une mauvaise tenue de la couleur. Cette
mauvaise tenue se caractérise par une modification de la couleur (virage,
palissement) généralement par suite d'une interaction avec le sébum et/ou la
sueur sécrétés par la peau dans le cas de fond de teint et de fard ou d'une
25 interaction avec la salive dans le cas des rouges à lèvres. Ceci oblige l'utilisateur
à se remaquiller très souvent, ce qui peut constituer une perte de temps.

Les compositions de maquillage pour les lèvres et la peau dites « sans transfert »
sont des compositions qui présentent l'avantage de former un dépôt qui ne se
30 dépose pas, au moins en partie, sur les supports avec lesquels elles sont mises
en contact (verre, vêtements, cigarette, tissus).

Une amélioration de la tenue et du non transfert, en particulier des rouges à
lèvres peut être obtenue en associant une huile volatile à un polymère filmogène,

comme les résines de silicone. Toutefois, ces compositions ont l'inconvénient de laisser sur la peau et les lèvres, après évaporation des huiles de silicone volatiles, un film qui devient inconfortable au cours du temps (sensation de dessèchement et de tiraillement), écartant un certain nombre de femmes de ce type de rouge à lèvres. De plus, les propriétés de tenue obtenues restent inférieures aux attentes des consommateurs.

Dans le cas particulier d'une composition de revêtement des fibres kératiniques, notamment des cils (mascara), l'homme du métier est confronté aux problèmes de tenue à l'eau, aux frottements ou encore à la sueur ou au sébum, qui se caractérisent par exemple par la formation d'auréoles sous les yeux et/ou la formation de grains dus à l'effritement du film de mascara.

On cherche donc à obtenir une composition qui permet l'obtention, après application sur les cils, d'un film de maquillage présentant une bonne tenue, en particulier à l'eau, lors de baignades ou de douches par exemple, aux frottements, notamment des doigts et/ou bien encore aux larmes, à la sueur ou au sébum.

Il subsiste donc un besoin d'un produit cosmétique qui conduise à un dépôt sur les matières kératiniques, en particulier un maquillage, qui soit à la fois de bonne tenue, non transfère, de bonne texture, facile à appliquer et conduisant à un dépôt homogène.

La composition de l'invention peut en particulier constituer un produit de maquillage du corps, des lèvres, des ongles ou des fibres kératiniques telles que les cils, d'êtres humains ayant en particulier des propriétés de soin et/ou de traitement non thérapeutique. Elle constitue notamment un rouge à lèvres ou un brillant à lèvres, un fard à joues ou à paupières, un produit pour tatouage, un produit de maquillage ou de soin des fibres kératiniques, notamment des cils (mascara) à appliquer en top coat ou en base coat, un eye-liner, un vernis à ongles, un produit de bronzage artificiel de la peau, un produit de coloration ou de soin des cheveux.

En particulier, la composition selon l'invention est une composition de maquillage de la peau telle qu'un fond de teint, un fard à paupières, un fard à joue, un produit anticernes, un produit de maquillage du corps, un produit de maquillage des lèvres

tel qu'un rouge à lèvres, un brillant à lèvres, un produit de maquillage des cils ou mascara un produit de maquillage des ongles ou vernis à ongles

5 De façon surprenante, les inventeurs ont trouvé que l'utilisation de cellulose ou de dérivés de cellulose, modifiés par des groupements hydrophobes de manière à les rendre liposolubles, permet d'obtenir des compositions cosmétiques qui conduisent à des dépôts sur les matières kératiniques présentant une bonne tenue.

10 De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition cosmétique, en particulier de maquillage de la peau, des lèvres, des cils ou des ongles, comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, une phase grasse liquide et une cellulose ou un dérivé de cellulose modifiés liposolubles, ladite cellulose modifiée ou ledit dérivé de cellulose modifié comportant des fonctions
15 hydroxyles libres remplacées, en tout ou partie, par des groupes hydrophobes choisis parmi les radicaux de formule $-OYR$, dans laquelle :

- R représente un groupe choisi parmi :

20 A) les groupes hydrocarbonés à chaînes linéaires ou ramifiées, saturés ou insaturés, ou cycliques saturés ou insaturés, comprenant de 8 à 50 atomes de carbone pour la cellulose modifiée ou de 4 à 50 atomes de carbone pour le dérivé de cellulose modifié, lesdits groupes pouvant comporter dans leurs chaînes un ou plusieurs groupes aromatiques et/ou un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si, S ;

25 lesdits groupes pouvant être fluorés ou perfluorés ;

B) les groupes de nature polymérique choisis parmi les polyoléfines, les polydiènes hydrogénés ou non hydrogénés, les polycondensats lipophiles et leurs mélanges,

- Y représente une liaison simple ou un groupe de liaison divalent.

30

Par liposoluble, on entend soluble à une concentration d'au moins 1% en poids par rapport au poids total de la composition, dans l'huile majoritaire en poids de la phase grasse liquide, à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (10^5 Pa).

Par « hydrocarboné », on entend constitué essentiellement d'atomes de carbone et d'hydrogène.

- 5 L'invention se rapporte aussi à un procédé cosmétique de soin ou de maquillage de la peau, des lèvres, des cils ou des ongles, consistant à appliquer sur la peau, les lèvres, les cils ou les ongles, la composition tel que définie précédemment.

De préférence, la composition selon l'invention est une composition non rincée.

10

L'invention se rapporte également à l'utilisation cosmétique de la composition définie ci-dessus pour améliorer la tenue et/ou le non transfert du maquillage sur les matières kératiniques.

- 15 En particulier, dans le cas d'une composition de revêtement des cils ou mascara, une telle composition permet l'obtention, après application sur les cils, d'un film de maquillage présentant une bonne tenue, en particulier à l'eau, lors de baignades ou de douches par exemple, aux frottements, notamment des doigts et/ou bien encore aux larmes, à la sueur ou au sébum.

20

L'invention a enfin pour objet l'utilisation d'une cellulose ou d'un dérivé de cellulose modifiés liposolubles, ladite cellulose ou ledit dérivé de cellulose modifiés comportant des fonctions hydroxyles libres remplacées, en tout ou partie, par des groupes hydrophobes choisis parmi les radicaux de formule –

- 25 OYR, dans laquelle :

- R représente un groupe choisi parmi :

- A) les groupes hydrocarbonés à chaînes linéaires ou ramifiées, saturés ou insaturés, ou cycliques, saturés ou insaturés, comprenant de 8 à 50 atomes de carbone pour la cellulose modifiée ou de 4 à 50 atomes de
- 30 carbone pour le dérivé de cellulose modifié,
- lesdits groupes pouvant comporter dans leurs chaînes un ou plusieurs groupes aromatiques et/ou un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si, S ;
- lesdits groupes pouvant être fluorés ou perfluorés ;

B) les groupes de nature polymérique choisis parmi les polyoléfines, les polydiènes hydrogénés ou non hydrogénés, les polycondensats lipophiles et leurs mélanges,

- Y représente une liaison simple ou un groupe de liaison divalent,

- 5 pour obtenir une composition de bonne texture, facile à appliquer et conduisant sur la peau, les lèvres ou les fibres kératiniques à un dépôt de bonne tenue et/ou qui ne transfère pas.

On précise que, par liaison simple, on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, une liaison covalente simple formant un pont entre l'oxygène et le groupe R. Dans ce cas, le groupe -OYR correspond à un groupe -OR.

Par groupe de liaison divalent, on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, un groupe organique espaceur formant pont entre l'atome d'oxygène et le groupe R, lesdits groupes de liaison pouvant être choisis parmi les groupes -(C=O)-, -
15 (C=O)O-, -SO₂-, -CO-NH- ou -CO-NR'-, -Si(R₃)₂-, les R₃ identiques ou différents, étant un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié comportant de 1 à 500 atomes de carbone, ou cyclique comportant de 3 à 500 atomes de carbone, ledit groupe étant saturée ou insaturée et pouvant comporter un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S, Si et/ou P et R' désignant un radical alkyle comprenant de
20 1 à 4 atomes de carbone.

. De préférence, R₃ représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone.

La phase grasse liquide de la composition selon l'invention comprend au moins
25 un (c'est-à-dire un ou plusieurs) corps gras liquides à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (10⁵Pa), aussi appelés huiles, compatibles entre elles.

I) Cellulose ou dérivé de cellulose modifiés liposolubles

30

Par «cellulose» ou «dérivé de cellulose», on entend au sens de la présente description la cellulose ou le dérivé de cellulose avant substitution partielle ou totale de leurs fonctions hydroxyles libres par des groupes hydrophobes par des groupes hydrophobes de formule -OYR pour le rendre liposoluble.

Par «cellulose modifiée » ou « dérivé de cellulose modifié», on entend au sens de la présente description la cellulose ou le dérivé de cellulose obtenu après substitution partielle ou totale de leurs fonctions hydroxyles libres par des groupes hydrophobes par des groupes hydrophobes de formule –OYR, cette cellulose modifiée ou ce dérivé de cellulose modifié étant liposolubles.

Selon un mode de réalisation, on utilise dans la composition un dérivé de cellulose modifié par substitution partielle ou totale de ses fonctions hydroxyles libres par des groupes hydrophobes de formule –OYR. Le dérivé de cellulose (non modifié) est choisi parmi les esters ou les éthers de cellulose.

Esters de cellulose

On précise que, par 'ester de cellulose', avant modification par les groupes –O-Y-R, on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, un polymère constitué par un enchaînement en α (1-4) de cycles anhydroglucose estérifiés en partie ou totalement, l'estérification étant obtenue par réaction de tout ou d'une partie seulement des fonctions hydroxyles libres desdits cycles anhydroglucose avec un acide carboxylique ou un dérivé d'acide carboxylique (chlorure d'acide, anhydride d'acide,) comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, linéaire ou ramifié.

De préférence, l'ester de cellulose résulte de la réaction d'une partie des fonctions hydroxyles libres desdits cycles avec un acide carboxylique comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

Avantageusement, les esters de cellulose sont choisis parmi les acétates, les propionates, les butyrates, les isobutyrate, les acétobutyrate, les acétopropionates de cellulose et leurs mélanges.

Ces esters de cellulose peuvent avoir une masse moléculaire moyenne en poids allant de 3000 à 1 000 000, de préférence de 10 000 à 500 000, de préférence de 15 000 à 300 000.

Selon un mode de réalisation préféré, l'invention a pour objet une composition cosmétique, en particulier de maquillage de la peau, des lèvres, des cils

comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, une phase grasse liquide et un ester de cellulose modifié liposoluble, ledit ester de cellulose modifié comportant des fonctions hydroxyles libres remplacées, en tout ou partie, par des groupes hydrophobes choisis parmi les radicaux de formule –OYR, dans laquelle :

- R représente un groupe choisi parmi :

A) les groupes hydrocarbonés à chaînes linéaires ou ramifiées, saturés ou insaturés, ou cycliques, saturés ou insaturés, comprenant de 4 à 50 atomes de carbone,

lesdits groupes pouvant comporter dans leurs chaînes un ou plusieurs groupes aromatiques et/ou un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si, S ;

lesdits groupes pouvant être fluorés ou perfluorés ;

;

B) les groupes de nature polymérique choisis parmi les polyoléfines, les polydiènes hydrogénés ou non hydrogénés, les polycondensats lipophiles et leurs mélanges,

- Y représente une liaison simple ou un groupe de liaison divalent.

Ethers de cellulose :

Par 'éther de cellulose', on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, un polymère constitué par un enchaînement en α (1-4) de cycles anhydroglucose éthérifiés en partie, dont une partie des fonctions hydroxyles libres desdits cycles est substituée par un radical –OR, R étant de préférence un radical alkyl linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

Les éthers de cellulose sont donc choisis de préférence parmi les alkyl éthers de cellulose ayant un groupe alkyl comprenant de 1 à 4 atomes de carbone tels que les méthyl, propyl, isopropyl, butyl et isobutyl éthers de cellulose.

Ces éthers de cellulose peuvent avoir une masse moléculaire moyenne en poids allant de 3000 à 1 000 000, de préférence de 10 000 à 500 000, de préférence de 15 000 à 300 000.

Ainsi, le dérivé de cellulose modifié liposoluble (final) de la composition selon l'invention comprend des groupements hydroxyles substitués à la fois :

a) par des groupes choisis de préférence parmi les esters d'acide carboxylique comprenant de 1 à 4 atomes de carbone ou les alkyl éthers ayant un groupe alkyl

5 comprenant de 1 à 4 atomes de carbone

et

b) par des groupes « hydrophobes » choisis parmi les radicaux de formule $-OYR$ tels que définis précédemment.

10 Les cellulose et dérivé de cellulose modifiés sont liposolubles c'est à dire soluble à une concentration d'au moins 1% en poids par rapport au poids total de la composition, dans l'huile majoritaire en poids de la phase grasse liquide, à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (10^5 Pa).

15 De préférence, la cellulose modifiée ou le dérivé de cellulose modifié sont totalement solubles dans l'huile majoritaire en poids de la phase grasse liquide c'est-à-dire complètement dissous à une concentration supérieure ou égale à 1% en poids, à température ambiante et pression atmosphérique, dans ladite huile majoritaire.

20

Dans le cas où la phase grasse liquide comprend un mélange d'huiles, dans l'hypothèse de deux ou plusieurs huiles présentes en proportions massiques identiques, la cellulose modifiée ou le dérivé de cellulose modifié sont solubles dans au moins l'une d'entre elles.

25

L'intérêt des cellulose ou dérivé de cellulose modifiés utilisés dans le cadre de l'invention réside dans le fait qu'ils présentent une bonne solubilité dans la phase grasse liquide de la composition selon l'invention telle que définie précédemment et apportent aux compositions qui les comprennent des propriétés de tenue améliorée, (tenue à l'eau, à la salive ou à la sueur), en particulier lorsque la phase grasse liquide comprend majoritairement une huile volatile. Ces composés permettent également d'obtenir des compositions dites « non transfert », en particulier lorsque la phase grasse liquide comprend majoritairement une huile volatile.

30

Ces cellulose ou dérivé de cellulose modifiés liposolubles selon la présente invention sont de préférence des polymères filmogènes.

- 5 Par polymère "filmogène", on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film macroscopiquement continu et adhérent sur les matières kératiniques et de préférence un film cohésif et mieux encore, un film dont la cohésion et les propriétés mécaniques sont telles que ledit film peut être isolable et manipulable isolément, par exemple lorsque
10 ledit film est réalisé par coulage sur une surface antiadhérente comme une surface téflonnée ou siliconnée.

- Les cellulose ou dérivés de cellulose modifiés de la composition selon l'invention peuvent également jouer le rôle d'épaississant, voire de gélifiant de la phase
15 grasse liquide de la composition.

La cellulose ou le dérivé de cellulose sont modifiés par des groupes -O-Y-R hydrocarbonés (non polymériques) ou polymériques tels que décrits ci-après.

20 A/ Groupes R hydrocarbonés

- Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les groupes R sont des groupes hydrocarbonés non polymériques répondant à la définition A) donnée ci-
25 dessus, à savoir ils peuvent être un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, à chaîne linéaire ou ramifiée, cyclique ou non cyclique comprenant :

- de 4 à 50 atomes lorsque la composition comprend un dérivé de cellulose,
- de 8 à 50 atomes de carbone lorsque la composition comprend une cellulose modifiée,
- 30 ledit groupe hydrocarboné pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs groupes aromatiques et/ou un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si, S.,
- ces groupes pouvant être fluorés ou perfluorés.

On précise que ces groupes sont de nature non polymérique, c'est-à-dire qu'ils ne résultent pas de la polymérisation ou polycondensation de plusieurs monomères.

Selon un mode de réalisation, les groupes R sont choisis parmi :

- 5 - les groupes hydrocarbonés à chaîne linéaire comprenant de 8 à 25 atomes de carbone pour la cellulose modifiée et les groupes hydrocarbonés à chaîne linéaire comprenant de 4 à 25 atomes de carbone pour les dérivés de cellulose modifiés, en particulier les groupes hydrocarbonés linéaires saturés comprenant de 8 à 11 atomes de
10 carbone et les groupes hydrocarbonés linéaires ayant au moins une insaturation comprenant de 8 à 22 atomes de carbone.
On peut citer notamment les groupes alkyles linéaires saturés tels que le n-butyle, le n-pentyle, le n-hexyle, le n-heptyle, le n-octyle, le n-nonyle, le n-décyle, le n-undécyle et leurs mélanges.
- 15 - les groupes hydrocarbonés à chaînes saturées ramifiées comprenant de 8 à 50 atomes de carbone pour la cellulose modifiée et les groupes hydrocarbonés à chaînes saturées ramifiées comprenant de 4 à 50 atomes de carbone pour les dérivés de cellulose modifiés, de préférence de 8 à 50 atomes de carbone. On peut citer en particulier les groupes
20 alkyles ramifiés comprenant de 8 à 40 atomes de carbone
On peut citer notamment les groupes isobutyle, tertibutyle, isopentyle, tertiohexyle, éthyle 2-héxyle, tertiooctyle, isononyle, isodécyle, néodécyle, isododécyle, isohexadécyle, isostéaryle,
- 25 - les groupes hydrocarbonés cycliques comprenant de 8 à 50 atomes de carbone, de préférence de 8 à 20 atomes de carbone pour la cellulose modifiée et les groupes hydrocarbonés cycliques comprenant de 6 à 50 atomes de carbone, de préférence de 6 à 20 atomes de carbone pour les dérivés de cellulose modifiés.
On peut citer notamment les groupes cyclohexyle, isobornyle, adamantyle,
30 norbornyle,
- les groupes hydrocarbonés ramifiés et/ou cycliques issus de dérivés d'acides gras insaturés en comprenant de 12 à 24 atomes de carbone, tels que les alkyl ketene dimer,
 - et leurs associations.

B/ Groupes R polymériques

5 Selon un mode de réalisation de l'invention, les groupes R peuvent être des groupes de nature polymérique choisis parmi les polyoléfines, les polydiènes, les polycondensats lipophiles tels que les polyesters, les polyamides, les polyuréthanes, les polyurées, les copolymères (urée/uréthane), les polyéthers et leurs mélanges.

10

Ces groupes sont choisis parmi les groupes hydrophobes lipophiles, de préférence liposolubles.

1) Polyoléfines

15

A titre d'exemples de polyoléfines, on peut citer les polymères obtenus par homopolymérisation ou copolymérisation des monomères choisis parmi : les α -oléfines, comprenant par exemple de 2 à 20 atomes de carbone, en particulier les copolymères d' α -oléfines, dont les monomères donnent des homopolymères cristallins ; et des homopolymères ou copolymères d' α -oléfines ramifiées. On peut citer en particulier l'homopolymère d'isobutylène et les copolymères entre éthylène (ou propylène) et d' α -oléfines à plus longues chaînes telles que le butène, l'hexène, l'octène, le décène, le dodécène.

20

On peut également citer les copolymères non cristallins issus de la copolymérisation entre les oléfines citées ci-dessus et les cyclooléfines, en particulier les copolymères entre éthylène ou propylène et le norbornène ou les dérivés de norbornène.

25

2) Polydiènes

30

Les polydiènes peuvent être choisis parmi les polydiènes résultant de la polymérisation de diènes comprenant par exemple de 4 à 20 atomes de carbone, tels que le butadiène, l'isoprène, l'hexadiène, ou parmi les polymères

résultant de la polymérisation de diènes comprenant par exemple de 4 à 20 atomes de carbone avec d'autres monomères vinyliques tel que les α -oléfines mentionnées ci-dessus et/ou avec le styrène ou les styrènes substitués.

Des exemples de polydiènes sont les polybutadiènes, le polyisoprène, de
5 préférence hydrogénés.

3) Polycondensats lipophiles

Selon l'invention, les polycondensats lipophiles peuvent être choisis parmi les
10 polyesters, les polyamides, les polyesteramides, les polyuréthannes, les polycarbonates, les polyurées, les copolymères (urée/uréthane), les polyéthers, à la condition qu'ils soient lipophiles

3.1/ A titre d'exemples de polyesters lipophiles, on peut citer ceux issus de
15 la polyestérification d'au moins un polyol tel qu'un diol ou un triol avec au moins un polyacide carboxylique, tel qu'un diacide ou un triacide carboxylique ou un dérivé de diacide ou triacide carboxylique (tel qu'un chlorure d'acide, un anhydride d'acide), ou un diester d'alkyle comprenant de 1 à 5 atomes de carbone.

20 Le polyester est lipophile dans la mesure où au moins le diol, le polyol, le diacide carboxylique ou le triacide carboxylique est lipophile.

a) Polyol

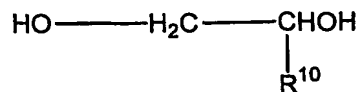
25 Le polyol peut être en particulier choisi parmi :

- Les diols aliphatiques à chaînes longues linéaires ou ramifiés par exemple en C8 à C40.

On citera en particulier le 1,12-dodécane diol et le 1,10-décanediol, ce
30 dernier étant vendu par la société COGNIS sous le nom de SOVERMOL 110.

On peut également utiliser des diols de structure :

13



où R^{10} est une chaîne alkyle de longueur $\text{C}_8\text{-C}_{30}$, en particulier R^{10} = mélange $\text{C}_{24}\text{-C}_{28}$ ou R^{10} = mélange $\text{C}_{20}\text{-C}_{24}$.

5 Ces diols sont vendus par la société ATOFINA sous le nom commercial de VIKINOL.

- les dimères diols

10 Les dimères-diols sont des diols ramifiés, généralement en C_{36} , souvent en mélanges, aliphatiques et/ou alicycliques préparées à partir des « acides gras dimères » qui sont des composés de même structure mais possédant deux extrémités acide carboxylique (au lieu d'extrémités diol). Comme indiqué dans l'article de R. HÖFER, European Coating Journal, mars 2000, pages 26-37, la transformation des acides gras dimères en

15 dimères diols peut être faite :

- soit par hydrogénation d'esters méthyliques des acides gras dimères,
- soit par dimérisation directe de l'alcool oléique.

Pour une définition des acides gras dimères, on pourra se reporter aux

20 brevets US 3.157.681 et 5.998.570.

On citera, en particulier, les dimères diols vendus par la société COGNIS sous les noms commerciaux de SOVERMOL 908 (à 97,5% en pureté de dimère) et de SOVERMOL 650 NS (à 68% en pureté de dimère).

25 - Les polydiènes et les polyoléfines, de préférence hydrogénés, à extrémités hydroxyles

Ces polymères à extrémité hydroxyles sont définis par exemple dans le brevet FR 2.782.723. Ils sont de préférence choisis dans le groupe

30 comprenant les homo et copolymères de butadiène, d'isoprène et de 1,3-pentadiène. Ce sont des oligomères de $M_w < 7000$, de préférence compris entre 1000 et 5000 présentant une fonctionnalité en hydroxyle (aux extrémités) comprises entre 1,8 et 3, et de préférence voisine de 2.

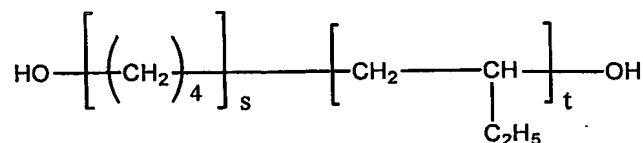
Ces polymères sont de préférence utilisés hydrogénés.

On citera en particulier les polybutaniène hydroxylés commercialisés par ATOFINA sous les marques POLY BD R-45HT et POLY BD R-20LM, qui seront utilisés de préférence hydrogénés.

5 On peut également utiliser des polyoléfines, homopolymères ou copolymères à extrémités α , ω hydroxylées tels que :

- les oligomères de polyisobutylène à extrémités α , ω hydroxyle ;
- les copolymères commercialisés par la société MITSUBISHI sous la marque POLYTAIL, avec, en particulier ceux de structure :

10



- Les diols et triols à chaîne aliphatique longue en C10 à C50 pour apport d'affinité (ou solubilité) dans les huiles hydrocarbonnées.

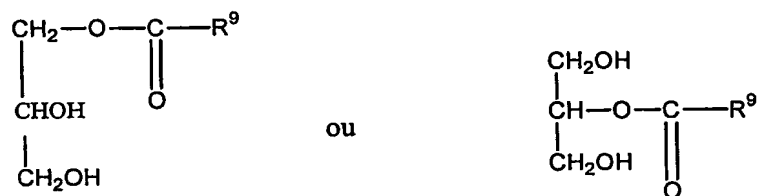
15

Parmi ces diols et triols, on peut citer :

les huiles naturelles ou synthétiques portant de 2 à 3 groupes hydroxyles

les huiles préférées sont, bien entendu, les huiles portant deux groupes hydroxyle par chaîne comme les monoglycérides de structure :

20

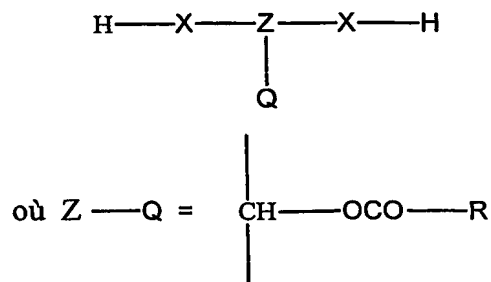


25

R^9 étant une chaîne aliphatique linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée ayant de 6 à 50 atomes de carbone.

15

On citera par exemple, le monostéarate de glycérol. De tels monoesters de glycérol répondent à la formule générale :



5

On peut également utiliser une huile comportant trois groupes hydroxyles par chaîne comme l'huile de ricin hydrogénée ou non, en évitant la réticulation du polymère (pour lui maintenir une bonne solubilité).

10

- Les polyols dans le cas où la lipophilie du polymère est apportée par le polyacide carboxylique tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le néopentylglycol, le 1,4-butane diol, le furanne diméthanol, le cyclohexane diméthanol, le glycérol, le triméthylol propane, le pentaérythritol et leurs mélanges.

15

b) Diacides et polyacides carboxyliques :

20

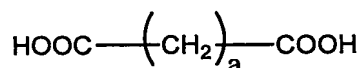
Ils sont de préférence choisis parmi les diacides carboxyliques linéaires ramifiés ou cycliques, comprenant de préférence de 4 à 60 atomes de carbone, ou leur dérivés : anhydrides, dichlorure d'acide, diesters issus de la réaction avec un alcool en C1-C6 et en particulier ceux qui comprennent :

25

- une chaîne alkyle ou alcényle en C₃-C₅₀, linéaire ou ramifiée, pouvant comporter une ou plusieurs insaturations conjuguées ou non, pouvant comporter des cycles saturés ou non, et être interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes du type -O-, -S-, -N- ;

- une chaîne cycloalkyle en C₈-C₃₀ (y compris les deux atomes des groupes acides ou dérivés d'acide), éventuellement substituée par un plusieurs groupes alkyle en C₁-C₁₀ ;
- une chaîne aromatique C₈-C₃₀ (y compris les deux atomes de carbone des groupes acides ou dérivés d'acide), éventuellement substituée par un ou plusieurs groupes alkyle en C₁-C₁₀.

On préfère les diacides carboxyliques aliphatiques et leurs dérivés (anhydride, chlorure d'acide, ester en C1-6) et en particulier ceux de formule :



où a est un entier de 2 à 20 ;

comme par exemple, les acides adipique, glutarique, succinique, pimélique, azélaïque, sébacique, subérique, et leurs dérivés.

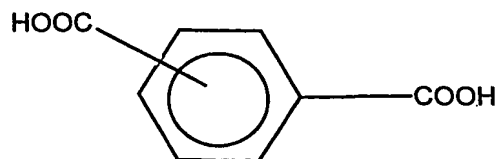
On peut encore citer comme diacide aliphatique l'acide itaconique et l'acide maléïque.

Enfin, une deuxième classe de des diacides et dérivés aliphatiques particulièrement préférés sont les acides gras dimères, qui sont des diacides ramifiés, généralement en C₃₆, souvent en mélanges, aliphatiques et/ou alicycliques. Ces acides gras dimères sont définis en particulier dans le brevet US 3 157 681.

Parmi les diacides aromatiques et dérivés, on peut citer :

- les diacides de formule :

17



dans laquelle le second groupe acide COOH est en position ortho, méta ou para, le cycle benzénique pouvant être éventuellement substitué, en particulier par un ou plusieurs groupes alkyles, de préférence en C₁-C₆ :

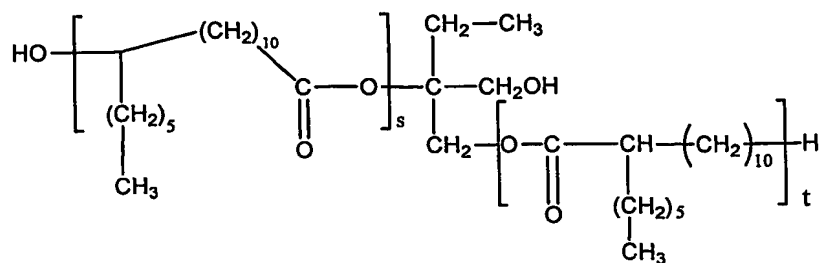
- les acides anthracène, 1,8-naphtalène, 1,4-naphtalène et biphenyl dicarboxyliques, éventuellement substitués, en particulier par un ou plusieurs groupes alkyles, de préférence en C₁-C₆ ;

- les dérivés dichlorures et diesters, en particulier les diesters d'alkyle en C₁-C₆ tels que méthyle et éthyle, de ces acides ; et
- leurs mélanges.

A titre de polyesters lipophiles, on peut encore citer les polyesters ramifiés à longue chaîne alkyle en C₁₀-40 et porteurs d'au moins deux groupes réactifs tels que le poly(12-hydroxystéarate) à extrémités hydroxyle.

La réalisation de poly(12-hydroxystéarate) à extrémités hydroxyle est décrite dans l'article de RADHAKRISHNAN P.N., European Polymer Journal, 35, 2185-92 (1999) et dans le brevet indien 14 3864. Il est obtenu par auto-condensation de l'acide 12-hydroxystéarique sur lui-même, puis réaction avec un polyol pour consommer les groupes acides résiduels. La structure de l'oligomère est alors la suivante :

18



avec t tel que $M_w \approx 2000$.

5 3.2/ Polyesteramides

A titre d'exemples de polyesteramides, on peut citer ceux obtenus par réaction d'aminoalcools tels que l'éthanolamine avec les diacides et polyacides cités au 3.1/ au b).

10

3.3/ Polyamides

A titre d'exemples de polyamides, on peut citer ceux obtenus par condensation entre un diacide carboxylique (ou dérivé ester en C₁-C₄) aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique comprenant de 3 à 50 atomes de carbone et une diamine comprenant de 2 à 50 atomes de carbone aliphatique, linéaire ou ramifiée, cycloaliphatique ou aromatique, les diacides pouvant être choisis parmi les diacides mentionnés ci-dessus avec en plus les acides gras dimères (provenant de la condensation entre deux molécules de mono acides gras insaturés), les diamines pouvant être choisies parmi l'éthylènediamine, le 1,2-diaminopropane, le 1,3-diaminopropane, le 1,4-diaminobutane, le 1,2-diamino-2-méthylpropane, le 1,6-diaminohexane, le 1,10-diaminodécane, l'isophoronediamine, l'adamantanediamine, la 2,6-diaminopyridine.

25 Selon un mode particulièrement préféré de l'invention, on peut utiliser des dimères-diamines, de même structure que les dimères diols cités ci-dessus, mais possédant deux fonctions amines primaires à la place des deux hydroxyles. Elles peuvent être obtenues à partir des acides gras dimères, comme les dimères-diols comme indiqué dans l'article de R. HOFFER cités ci-dessus.

Enfin, on peut aussi utiliser des diamines de structure $H_2N-D-NH_2$, où D est une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 40 atomes de carbones.

Comme exemple de telles diamines, on peut citer :

- 5 - le 1,10-diamino décane et le 1,12-diamino dodécane,
- les huiles diaminées vendues par la société AKZO-NOBEL sous les désignations :
- 10 DUOMEEN C ou CD : cocopropylène diamine (distillée ou non),
 DUOMEEN HT : Tallowpropylène diamine hydrogénée,
 DUOMEEN M : C_{16-22} alkylpropylène diamine,
 DUOMEEN O : oléylpropylène diamine,
 DUOMEEN T : Tallow propylène diamine

15 3.4/ Polyuréthanes, polyurées et polyurées-uréthanes

A titre d'exemples de polyuréthanes, polyurées et polyurées-uréthanes, on peut citer ceux obtenus par polyaddition entre des diisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques et/ou aromatiques comprenant de 4 à 100 atomes de carbone, de préférence de 4 à 30 atomes de carbone tels que l'hexaméthylène diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, le toluène diisocyanate, le diphénylméthane diisocyanate et des diols tels que définis ci-dessus, ou des diamines telles que définies ci-dessus, ou des mélanges diols/diamines.

25 Avantageusement, le groupe R tel que défini plus haut peut être porteur d'un ou plusieurs groupements aptes à établir une liaison hydrogène.

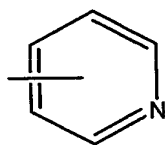
Par groupement apte à établir une liaison hydrogène, on entend un groupement comportant soit un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif, soit un atome électronégatif. Lorsque le groupement comporte un atome d'hydrogène lié

30 à un atome électronégatif, l'atome d'hydrogène peut interagir avec un autre atome électronégatif porté, par exemple par une autre molécule, telle que la kératine, pour former une liaison hydrogène. Lorsque le groupement comporte un atome électronégatif, l'atome électronégatif peut interagir avec un atome

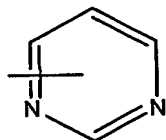
d'hydrogène lié à un atome électronégatif porté, par exemple par une autre molécule, telle que la kératine, pour former une liaison hydrogène.

Avantageusement, ces groupements aptes à établir une liaison hydrogène peuvent être des groupes choisis parmi les groupes suivants :

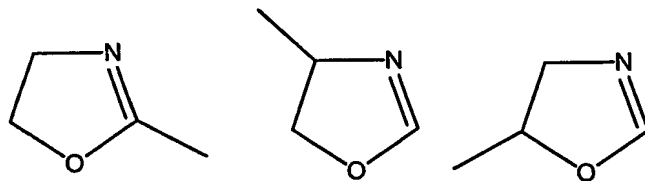
- 5 - hydroxyle $-OH$;
 - acide carboxylique $-COOH$;
 - amino $-NR_1R_2$ avec R_1 et R_2 , identiques ou différents ;
 - pyridino de formule :



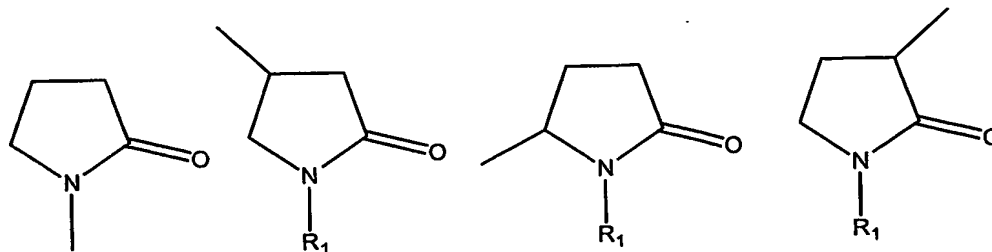
- 10 - pyrimidino de formule :



- oxazolino répondant à l'une des formules suivantes :



- 15 - amido de formules $-NH-CO-R'$ ou $-CO-NH-R_1$;
 - pyrrolidono répondant à l'une des formules suivantes :



- 20 - carbamoyl de formules $-O-CO-NH-R'$ ou $-NH-CO-O-R'$;
 - thiocarbamoyl de formules $-O-CS-NHR_1$ ou $-NH-CS-O-R'$;
 - carbonato $-O-CO-O-R'$;

- uréyl $\text{--NR}_1\text{--CO--N(R}_1\text{)}_2$, les R_1 étant identiques ou différents ;
- thiouréyl $\text{--NR}_1\text{--CS--N(R}_1\text{)}_2$, les R_1 étant identiques ou différents ;
- oxamido $\text{--NR}_1\text{--CO--CO--N(R}_1\text{)}_2$ avec les R_1 identiques ou différents ;
- guanidino $\text{--NH--C(=NH)--N(R}_1\text{)}_2$ avec les R_1 identiques ou différents ;
- 5 - biguanidino $\text{--NH--C(=NH)--NH--C(=NH)--N(R}_1\text{)}_2$ avec les R_1 identiques ou différents ;
- sulfonamido $\text{--NR}_1\text{--S(=O)}_2\text{--R'}$,
avec R_1 et R' représentant H ou un groupe alkyle comprenant de 1 à 4
atomes de carbone, R' représentant un radical alkyle comprenant de 1 à 4
10 atomes de carbone.

Il est entendu que des groupements sont portés par la chaîne R soit en bout de chaîne soit latéralement à ladite chaîne.

- 15 Des dérivés porteurs d'au moins un groupement apte à établir une liaison hydrogène sont particulièrement avantageux, car ils apportent aux compositions les contenant des propriétés d'adhérence très élevées grâce à l'aptitude de ces groupements à établir une liaison hydrogène avec les matières kératiniques.
- 20 La cellulose ou le dérivé de cellulose modifiés liposolubles conformes à l'invention peuvent représenter de 0,5 à 50%, de préférence de 1 à 45%, mieux de 4 à 40% et encore mieux de 5 à 30% en poids en matière sèche (ou matière active) par rapport au poids total de la composition selon l'invention.
- Selon un mode de réalisation, le dérivé liposoluble est présent en une teneur d'au
25 moins 4% en poids, de préférence au moins 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Dans le cas où la composition comprend un dérivé de cellulose modifié, celui-ci peut-être préparé par différents procédés à la portée de l'homme du métier et, en
30 particulier selon les deux grandes voies de synthèse suivantes :

- soit on part de dérivés ester ou éther de celluloses et l'on fait réagir sur ces dérivés des réactifs appropriés pour greffer sur les fonctions hydroxyles libres, des groupes de formule --Y--R telle que définie précédemment (nommé à la suite de cette description Voie A) ;

- soit on part de celluloses déjà modifiées par des groupes $-Y-R$ tels que définis précédemment et l'on fait réagir sur ces celluloses ainsi modifiées des réactifs adéquats pour obtenir l'estérification ou l'étherification d'au moins une partie des fonctions hydroxyles libres (nommé voie B).

5

La voie préférentielle de synthèse des dérivés cellulosiques de l'invention est la voie A. Seule cette voie fera l'objet d'une description détaillée dans la présente demande.

10 Dans le cas où la composition comprend une cellulose modifiée, celle-ci peut-être préparée par la même voie A de synthèse ci-dessus utilisée pour le dérivé de cellulose modifié:

15 Selon cette voie de synthèse, le réactif de départ est une cellulose, un ester de cellulose ou un éther de cellulose comportant un certain nombre de fonctions OH libres sur lesquelles vont réagir des réactifs appropriés pour donner des groupes $-O-Y-R$.

20 Si les groupes de liaisons divalents $-Y-$ sont des groupes $-C-$, $-O-Y-$ étant un



groupe ester, on peut aussi préparer des polymères de l'invention en transestérifiant en partie ou totalement les groupes esters de l'ester de cellulose initial par un acide gras $\text{HOOC}-R$ ou par un ester méthylique de cet acide gras de
25 formule $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})-R$, $-R$ ayant la définition précédente et R étant en particulier un groupe hydrocarboné à chaîne linéaire ou ramifiée ou cyclique.

Cette transestérification peut également être faite par un mélange d'acides gras $\text{HOOC}-R$, ou d'esters méthyliques d'acides gras $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}(\text{O})-R$, les radicaux R étant différents.

30

D'une façon générale, les réactions permettant la fixation des groupes $-Y-R$ sur la cellulose, les éthers ou les esters de cellulose de départ diffèrent selon que R est un groupe hydrocarboné (non polymérique) selon la définition A) ou un groupe polymérique suivant la définition B).

I/Cas où R est un groupe hydrocarboné non polymérique

Il y a deux grands types de réaction comme indiqué ci-dessus.

5

1 / Dans la cas où le réactif de départ est un ester de cellulose, on fait une transestérification partielle ou totale des groupes esters déjà présent dans l'ester de cellulose initial.

- 10 Cette réaction peut se faire en utilisant un acide gras R-CCOH (R répondant à la définition donnée plus haut) ou un mélange d'acides gras avec des radicaux R de natures différentes. Cette réaction peut, selon un mode de réalisation avantageux, se faire en partant non pas d'un acide gras, mais de son ester méthylique CH₃-O-C(O)-R, ou par un mélange d'esters méthyliques d'acides
- 15 gras, en catalysant la réaction par le méthylate de sodium et en distillant l'alcool méthylique formé durant la réaction.

Dans le cas particulier de ces réactions de transestérification, le choix de l'acide gras ou du mélange d'acide gras (ou de leurs esters méthyliques) se portera plus

20 particulièrement sur :

- les acides carboxyliques : n-hexanoïque, n-heptanoïque, n-octanoïque, n-nonanoïque, n-décanoïque, n-undécanoïque, dans le cas où le groupe R est un radical alkyle linéaire,
- 25
- les acides carboxyliques : tertibutanoïque, isopentanoïque, tertiohexanoïque, isodécanoïque, isododécanoïque, néodécanoïque (= versatique), isostéarique, octyl-dodécanoïque, dans le cas où le groupe R est un radical alkyle ramifié.

30

Bien entendu cette voie n'est pas applicable si on part non plus d'un ester de cellulose mais d'une cellulose ou d'un éther de cellulose comme on l'a défini.

Toutefois, par cette voie, le taux de substitution des fonctions OH est limité. Si l'on désire un taux de substitution élevé, il est préférable d'estérifier directement les OH résiduel de l'ester de cellulose de départ en utilisant un chlorure ou un anhydre d'acide gras.

5

2 / On fait une réaction directe sur les OH libres de la cellulose ou du dérive éther ou ester de cellulose

10 Pour les parties qui suivent, dans l'exposé des méthodes de préparation de la cellulose modifiée ou des dérivés de cellulose (en particulier ester ou éther de cellulose) modifiés selon l'invention, on utilisera les abréviations suivantes :

- Cell-OH pour la cellulose non modifiée ou le dérivé de cellulose non modifié de départ (éther ou ester de cellulose), un seul OH, étant pris en compte, pour la clarté de l'exposé ;
- 15 - R pour la chaîne hydrocarbonée à greffer sur la cellulose, répondant aux définitions données précédemment.

Dans la partie ci-après, on va décrire différentes réactions utilisables pour le greffage de chaînes R de nature non polymérique.

20

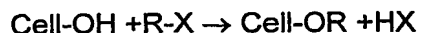
2.1) Ethérification.

Pour l'éthérification, les réactions suivantes peuvent être envisagées, réactions pour lesquelles le radical Y faisant la jonction entre les chaînes R et la cellulose, l'ester ou l'éther de cellulose est une simple liaison :

25

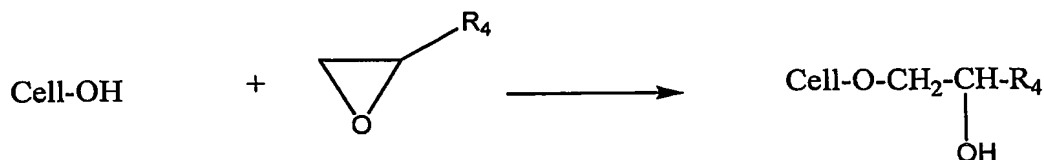
a/ réaction avec un halogénure d'alkyle R-X (X représentant un halogène), en milieu basique (par exemple, en présence d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium) :

30



avec X étant un halogène choisi parmi le chlore, le brome ou l'iode.

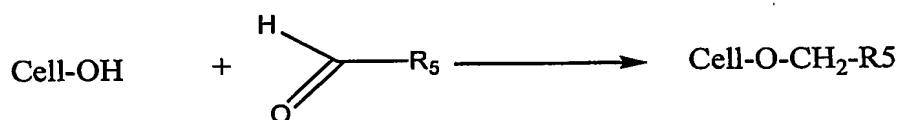
b/ réaction avec un époxyde :



avec R_4 représentant une chaîne rentrant dans la constitution de la chaîne R définie précédemment, ladite chaîne R étant représentée ici par le groupe $-\text{CH}_2$. (CHOH)- R_4 ; des réactifs époxydes appropriés peuvent être le 1,2-époxyoctane, le 1,2-époxy-nonane, le 1,2-époxy-décane, le 1,2-époxy-néodécane, le 1,2-époxy-cyclodécane, le 1,2-époxy-cyclododécane, le 1,2-époxy-cyclohexane, le 1,2-époxy-3-phénoxypropane.

10

c/ réaction avec un aldéhyde en milieu réducteur (tel que le triéthylsilane en présence de platine) :

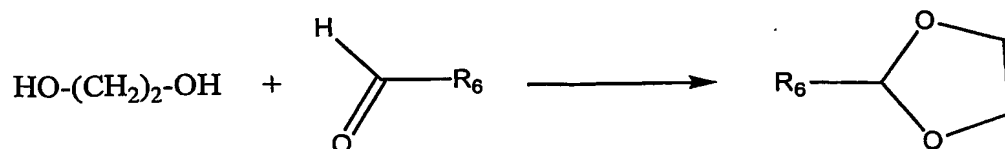


15

avec R_5 représentant une chaîne rentrant dans la constitution de la chaîne R, ladite chaîne R étant représentée ici par le groupe $-\text{CH}_2\text{-R}_5$.

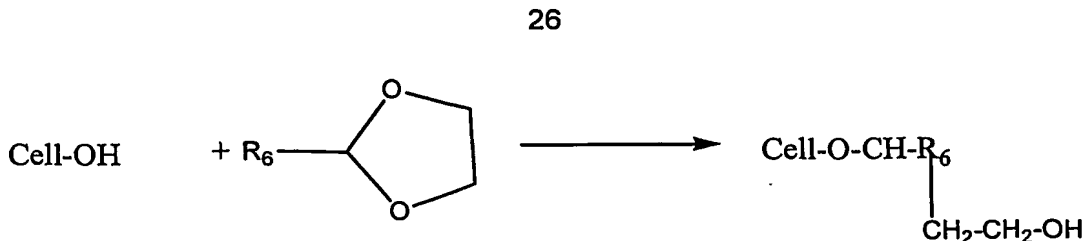
Selon une variante, cette réaction peut se dérouler en deux étapes, avec pour première étape une réaction préliminaire de l'aldéhyde avec un diol, tel que le glycol, pour former un acétal cyclique :

20



25

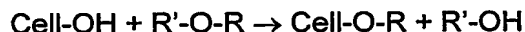
Suivi d'une réaction de l'acétal cyclique avec la cellulose ou le dérivé de cellulose :



avec R₆ représentant une chaîne entrant dans la constitution de la chaîne R, ladite chaîne R étant représentée ici par le groupe –CH-(CH₂-CH₂-OH)-R₆.

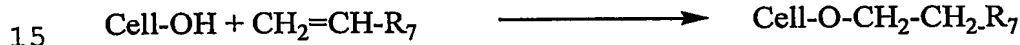
5

d/ réaction avec un éther mixte R-O-R' avec R' désignant un radical alkyle en C₁-C₄, en milieu acide :



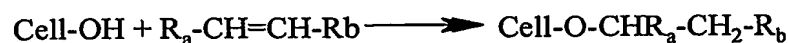
10

e/ réaction d'addition des –OH libres de la cellulose ou du dérivé de cellulose sur une double liaison, par exemple terminale, portée par le radical à greffer, en présence de PdCl₂ et HgCl₂ :



15

ou



20

R₇ représentant une chaîne entrant dans la constitution de la chaîne R, représentée ici par le groupe –CH₂-CH₂-R₇ et R_a et R_b représentant une chaîne entrant dans la constitution de la chaîne R, représentée ici par le groupe –CHR_a-CH₂-R_b.

D'autres réactions d'éthérification peuvent être envisagées, notamment celles mentionnées dans l'ouvrage « Advanced in Organic Chemistry », J.March, John Wiley & Son, Edition 1992.

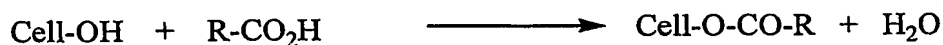
25

2.2) Estérification.

A titre d'exemples pour les réactions d'estérification, on peut citer les réactions suivantes, réactions pour lesquelles Y représente un groupe de liaison CO :

30

- réaction avec un acide carboxylique R-CO₂H :

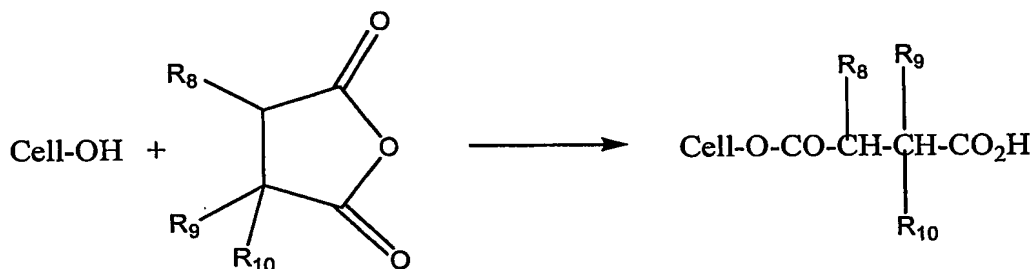


5

- réaction avec un chlorure d'acide R-COCl :



- 10 - réaction avec un anhydride d'acide, par exemple :



avec R₈, R₉ et R₁₀ étant tels que -(CHR₈)-CR₉R₁₀-CO₂H représente R.

- 15 On préfère l'estérification par réaction avec un chlorure d'acide ou anhydride d'acide plutôt que par réaction avec un acide carboxylique.

Des réactifs d'estérification appropriés peuvent être :

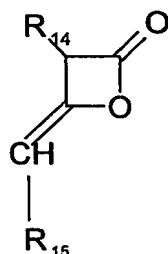
- 20 l'acide octanoïque, l'acide éthyl-2-hexanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide décanoïque, l'acide néodécanoïque, l'acide undécanoïque, l'acide dodécanoïque, l'acide isononanoïque, l'acide isodécanoïque, l'acide isododécanoïque, l'acide isostéarique.

- 25 Parmi les chlorures d'acide, on peut citer : les chlorures de néodécanoyle, d'undécanoyle, de décanoyle, de dodécanoyle, et d'isononanoyle.

Parmi les anhydrides d'acides, on citera tout particulièrement les alkyl succinyl anhydrides, et en particulier : l'isooctadecenyl succinic anhydride, le 1-octenyl succinic anhydride, le 1-nonenyl succinic anhydride.

- l'estérification peut aussi se faire par réaction des groupe -OH résiduels du dérivé cellulosique avec les Alkyl Ketene Dimer (AKD) réactifs à groupe cyclique monofonctionnel ketene.

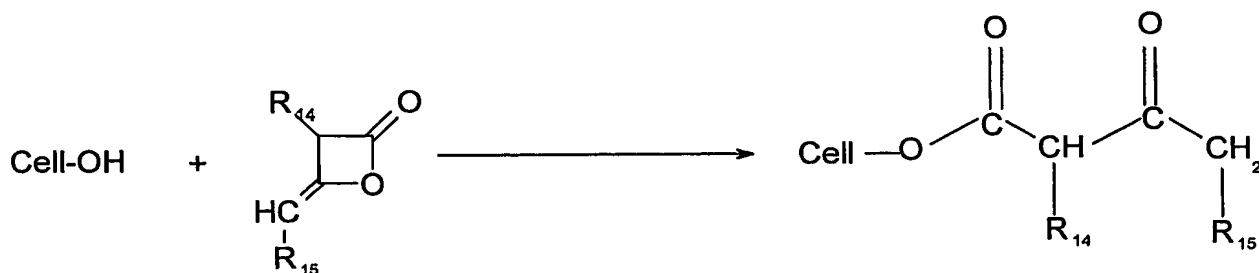
- 5 Les AKD sont obtenus par réaction à partir d'un mélange d'acides gras insaturés en comprenant de 14 à 22 atomes de carbone, et présentent la formule suivante :



- 10 avec R_{14} et R_{15} identiques ou différents sont une chaîne alkyle en C_{8-20} , telle que la somme du nombre d'atomes de carbone des chaînes R_{14} et R_{15} va de 30 à 36 atomes.

A titre d'exemple, $R_{14} = C_{14}H_{29}$ et $R_{15} = C_{16}H_{33}$.

- 15 La réaction d'estérification est alors la suivante avec Cell-OH



- 20 Ces composés sont décrits dans documents suivants : NAHM, S.H., J. of Wood Chemistry and Technology, 6(1), 89-112 (1986) ; BOTTORFF, K.J., Tappi Journal, 77(4), 105-116 (1994) et ZHOU, Y.J., Paper Technology, July 1991, p 19-22.

D'une façon générale, la préparation de cellulose ou de dérivés de cellulose modifiés par des groupes $-O-Y-R$ liposolubles se fait avantageusement par les réactions d'estérification décrites ci-dessus.

5 2.3) Transestérification avec un carbonate.

La réaction suivante avec un carbonate $R'-O-CO-O-R$ peut être envisagée, réaction pour laquelle Y représente un groupe de liaison $-CO-O-$:



2.4) Estérification avec un chlorure de sulfonyle.

15 A titre d'exemples pour les réactions d'estérification avec un acide sulfonique ou un chlorure de sulfonyle, réactions pour lesquelles Y représente un groupe de liaison $-SO_2-$, la réaction suivante peut être envisagée :



20 2.5) Réaction avec un isocyanate.

A titre d'exemples pour les réactions de formation de liaisons carbamates, réactions pour lesquelles Y représente un groupe de liaison $-CO-NH-$, la réaction suivante avec un isocyanate $OCN-R$ peut être envisagée :

25

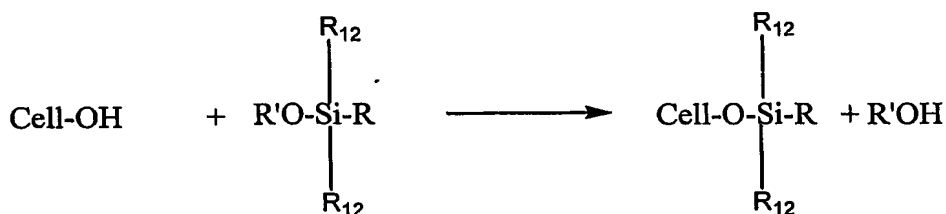


Des réactifs isocyanates appropriés peuvent être l'isocyanate de butyle, d'isobutyle, de pentyle, d'hexyle, d'heptyle, d'octyle, de 2-éthylhexyle, de nonyle, de décyle, d'undécyle, de dodécyle, de phényle.

30 Cette réaction est particulièrement préférée.

2.6) Réaction avec un alcoxysilane.

A titre d'exemples pour les réactions avec un alcoxysilane, réactions pour lesquelles Y représente un groupe de liaison $-\text{Si}(\text{R}_{12})_2-$, la réaction suivante peut être envisagée :



5

avec les R_{12} identiques ou différents, pouvant être une chaîne hydrocarbonée linéaire, ramifiée ou cyclique, de 1 à 500 atomes de carbone, saturée ou insaturée, pouvant comporter un ou plusieurs atomes de O, N, S, Si et/ou P, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, les R_{12} ayant donc la même définition que les R_3 définis précédemment.

10

II/ Cas où R est un groupe polymérique

- 15 Lorsque R est un groupe d'origine polymérique tel que décrit plus haut, la réaction de greffage peut s'effectuer selon le schéma suivant :



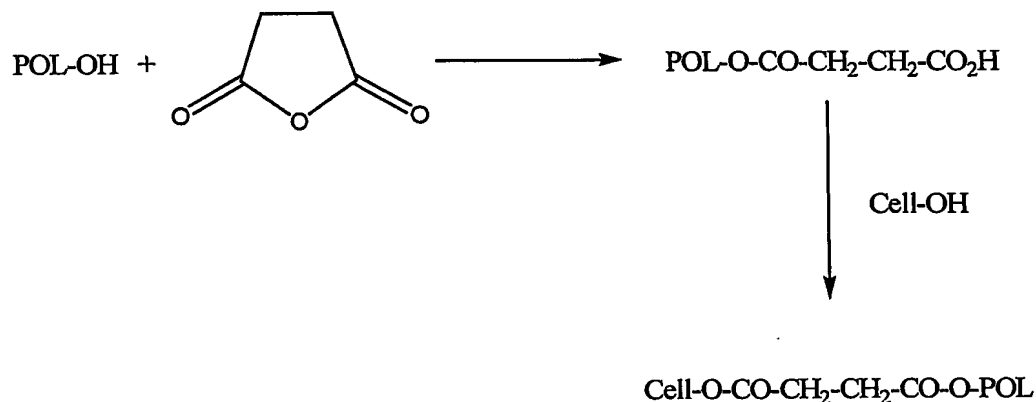
- 20 avec POL représentant le polymère dont la séquence répond à la définition du groupe de nature polymérique R donnée précédemment, X_1 représentant une fonction portée par le polymère, ladite fonction étant réactive vis-à-vis des hydroxyles de cellulose initiale ou de dérivé cellulosique initiale (ester ou éther de cellulose) et Y répondant à la même définition que celle donnée précédemment et
- 25 résultant de la réaction de $-\text{OH}$ avec X_1 .

- Au même titre que pour le greffage de chaînes hydrocarbonées de nature non polymérique, les fonctions réactives X_1 vis-à-vis des fonctions hydroxyles libres du dérivé cellulosique initial, peuvent être choisies parmi les fonctions époxyde,
- 30 aldéhyde, acétal, halogène (chlore, brome, iode), éthylénique, acide carboxylique

ou dérivé (chlorure, anhydride, ester d'alkyle en C₁-C₄), carbonate, acide sulfonique ou chlorure de sulfonyle, isocyanate, monoalcoxysilane.

Les polymères POL-X₁ de départ nécessitent d'être synthétisés, mis à part ceux pour lesquels X₁ est une double liaison réactive type vinylique, dont de nombreux sont disponibles dans le commerce. Les polymères POL-X₁ peuvent être synthétisés par exemple à partir d'un polymère comportant une fonction réactive différente de X₁ que l'on transforme par des réactions classiques en X₁ appropriée.

A titre d'exemples, on peut citer la réaction suivante :



En ce qui concerne les polycondensats à extrémité réactive X₁, leur préparation, notamment en ce qui concerne les polyesters et les polyamides, ne nécessite pas d'aménagement particulier pour l'introduction du groupe réactif, dans la mesure où celui-ci existe déjà en extrémité de chaîne.

Par exemple, un polyester comporte, en général, en fin de préparation une extrémité -CO₂H réactive et une extrémité -OH. Il est à noter que cette extrémité -OH sera, de préférence, bloquée par un groupe inerte dépourvu d'hydrogène labile, afin de ne pas gêner la réaction de greffage sur la cellulose ou le dérivé cellulosique de départ (ester ou ether de cellulose).

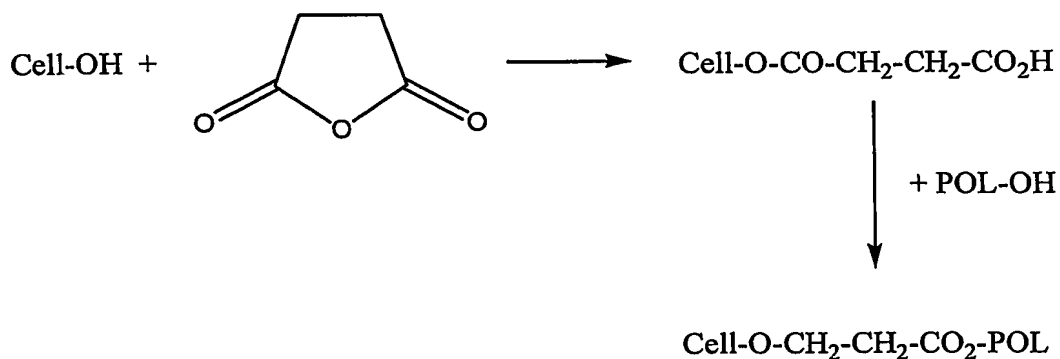
Les mêmes remarques sont applicables pour un polyamide, qui présente une extrémité -CO₂H réactive et une extrémité -NH₂ à protéger par un groupe inerte vis-à-vis de la réaction de greffage avec le dérivé cellulosique de départ.

On peut introduire, également un groupe réactif X_1 au niveau du polycondensat, par introduction dans le milieu réactionnel, en cours de polycondensation, d'un réactif porteur du groupe X_1 , qui doit être inerte vis-à-vis du type de polycondensation choisi ou inerte dans les conditions expérimentales de la polycondensation, et d'un seul groupe apte à participer à la polycondensation. Ce réactif est donc monofonctionnel vis-à-vis de la polycondensation et sert donc de limiteur de chaîne.

Ce réactif monofonctionnel vis-à-vis de la polycondensation et porteur d'un groupe réactif vis-à-vis des fonctions hydroxyles du dérivé cellulosique de départ, est, de préférence, introduit au cours de la polycondensation, pour que les chaînes du polymère ne soient terminées que par un seul groupe réactif X_1 .

Selon une deuxième réalisation, la réaction de greffage peut consister, dans un premier temps, à transformer tout ou partie des fonctions hydroxyles de la cellulose ou du dérivé cellulosique de départ (ester ou éther de cellulose) en fonctions réactives, puis, dans un deuxième temps, à faire réagir lesdites fonctions réactives avec les extrémités réactives adéquates de polymères comportant ladite chaîne hydrocarbonée R.

A titre d'exemples, on peut citer la réaction suivante :



La réaction $\text{Cell-OCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ avec Cell-OH peut avoir lieu mais on se met dans des conditions, où cette réaction est minimisée (on évite la réticulation).

Selon l'invention, les greffons polymères peuvent être :

- des polyoléfines (homo- ou copolymères), de préférence, semi-cristallins ;

- des polydiènes, de préférence hydrogénés ;
- des polycondensats lipophiles tels que :
des polyesters, polyamides, polyuréthanes, polyurées,
copolymères (urée/uréthane), polyéthers, tous lipophiles ;

5

II) Phase grasse liquide

La phase grasse liquide de la composition selon l'invention comprend au moins
10 corps gras liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique
(10⁵Pa), aussi appelé huile.

La phase grasse liquide de la composition peut être une phase grasse continue.

Les huiles peuvent être volatiles ou non volatiles, polaire ou apolaires.

15 La composition selon l'invention comprend avantageusement au moins une huile
volatile.

Par "huile volatile", on entend au sens de l'invention tout milieu non aqueux
susceptible de s'évaporer au contact des matières kératiniques en moins d'une
heure, à température ambiante et pression atmosphérique. La ou les huiles
20 volatiles de l'invention sont des huiles cosmétiques volatiles, liquides à
température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température
ambiante et pression atmosphérique, allant de 0,13 Pa à 40 000 Pa (10⁻³ à 300
mm de Hg), en particulier allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm de Hg), et
plus particulièrement allant de 1,3 Pa à 1300 Pa (0,01 à 10 mm de Hg) .

25

Par "huile non volatile", on entend une huile restant sur les matières kératiniques
à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et
ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 0,13 Pa (0,01mm de Hg).

30 Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconées, ou
leurs mélanges.

On entend par "huile hydrocarbonée", une huile contenant principalement des
atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène,

d'azote, de soufre, de phosphore. Les huiles hydrocarbonées volatiles peuvent être choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les alcanes ramifiés en C_8-C_{16} comme les isoalcanes en C_8-C_{16} d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane
5 (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls.

On utilise de préférence une huile volatile choisie parmi les alcanes ramifiés en
10 C_8-C_{16} comme les isoparaffines en C_8-C_{16} telles que l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane

Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles, comme par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles
15 ayant une viscosité ≤ 5 centistokes ($5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), et ayant notamment de 2 à 10 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl
20 cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

L'huile volatile peut être présente dans la composition selon l'invention en une
25 teneur allant de 0,1% à 95 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 1 à 65% en poids et mieux de 2 à 50% en poids.

La composition peut également comprendre au moins une huile non volatile, et notamment choisie parmi les huiles hydrocarbonées et/ou siliconées non
30 volatiles.

Comme huile hydrocarbonée non volatile, on peut notamment citer :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale,
- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir

- des longueurs de chaînes variées de C_4 à C_{24} , ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, l'huile d'amande douce, de
- 5 palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarineries Dubois ou ceux vendus sous les
- 10 dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel,
- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
 - les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane, les huiles de paraffine et leurs mélanges;
 - 15 - les esters de synthèse comme les huiles de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que $R_5 + R_6$ soit \geq 10, comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le
 - 20 myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le benzoate d'alcool en C_{12} à C_{15} , le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéarate, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate
 - 25 de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;
 - les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, le 2-undécylpentadécanol ;
 - 30 - les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ;
- et leurs mélanges.

Les huiles de silicone non volatiles utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes

5 de carbone, les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxo diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates et leurs mélanges.

10 Les huiles non volatiles peuvent être présentes dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01 à 95 % en poids, de préférence de 0,1 % à 80 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 1 % à 50 % en poids (notamment 0,1 % à 10 %).

15 La phase grasse liquide peut représenter de 0,01 à 98% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 75% et mieux de 1 à 60% en poids.

La composition selon l'invention peut comprendre une phase aqueuse constituée

20 essentiellement d'eau ou d'un mélange d'eau et de solvant miscible à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25 °C) comme les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol, les cétones

25 en C₃-C₄, les aldéhydes en C₂-C₄ et leur mélanges.

La phase aqueuse (eau et éventuellement le solvant miscible à l'eau) peut être présente en une teneur allant de 0,1 % à 65% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1 % à 55% en poids et mieux de 5 à 50% en poids.

30 L'eau et/ou le(s) solvant(s) hydrosoluble(s) peuvent être introduits en tant que tels dans la formulation selon l'invention ou y être incorporés par le biais, d'un ou plusieurs ingrédients constituant ladite composition. Ainsi de l'eau peut être notamment introduite dans la composition par le biais de l'introduction de latex ou de pseudolatex, c'est-à-dire de dispersion aqueuse de particules de polymère.

Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention est anhydre. Par composition « anhydre », on entend une composition comprenant une phase aqueuse telle que définie ci-dessus en une proportion inférieure ou égale à 10%,
5 de préférence inférieure ou égale à 5% et mieux, inférieure ou égale à 3%, voire exempte d'eau.

La composition selon l'invention comprend un milieu cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec les matières kératiniques (tolérance, toxicologie et
10 toucher acceptables).

La composition selon l'invention peut également comprendre au moins un corps gras solide à température ambiante notamment choisi parmi les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. Ces corps gras peuvent être
15 d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique.

Cires

La composition selon l'invention peut comprendre une cire ou un mélange de
20 cires.

La cire considérée dans le cadre de la présente invention est d'une manière générale un composé lipophile, solide à température ambiante (25 °C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C pouvant aller jusqu'à 200 °C.

25 En portant la cire à l'état liquide (fusion), il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange.

En particulier, les cires convenant à l'invention peuvent présenter un point de
30 fusion supérieur à 30°C environ, de préférence supérieure à 45°C et en particulier supérieur à 55 °C.

Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METLER.

Le protocole de mesure est le suivant :

Un échantillon de 15 mg de produit disposé dans un creuset est soumis à une première montée en température allant de 0 °C à 120 °C, à la vitesse de chauffe de 10 °C/ minute, puis est refroidi de 120 °C à 0 °C à une vitesse de refroidissement de 10 °C/minute et enfin soumis à une deuxième montée en température allant de 0 °C à 120 °C à une vitesse de chauffe de 5 °C/minute. Pendant la deuxième montée en température, on mesure la variation de la différence de puissance absorbée par le creuset vide et par le creuset contenant l'échantillon de produit en fonction de la température. Le point de fusion du composé est la valeur de la température correspondant au sommet du pic de la courbe représentant la variation de la différence de puissance absorbée en fonction de la température.

Les cires susceptibles d'être utilisées dans les compositions selon l'invention sont choisies parmi les cires, solides et rigides à température ambiante, d'origine animale, végétale, minérale ou de synthèse et leurs mélanges.

La cire peut également présenter une dureté allant de 0,05 MPa à 30 MPa, et de préférence allant de 6 MPa à 15 MPa . La dureté est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-TX2i par la société RHEO, équipé d'un cylindre en inox d'un diamètre de 2 mm se déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans la cire à une profondeur de pénétration de 0,3 mm.

Le protocole de mesure est le suivant :

La cire est fondue à une température égale au point de fusion de la cire + 20 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 30 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure de dureté. La valeur de la dureté est la force de compression maximale mesurée divisée par la surface du cylindre du texturomètre en contact avec la cire.

On peut notamment utiliser les cires hydrocarbonées comme la cire d'abeilles, la cire de lanoline ; la cire de riz, la cire du Japon, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, les cires microcristallines, les paraffines et l'ozokérite; les cires de

polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch et les copolymères cireux ainsi que leurs esters.

On peut aussi citer les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-

5 C32.

Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile de jojoba isomérisée telle que l'huile de jojoba partiellement hydrogénée isomérisée trans fabriquée ou commercialisée par la société Desert Whale sous la référence commerciale ISO-JOJOBA-50[®], l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin

10 hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée et l'huile de lanoline hydrogénée, le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendu sous la dénomination « HEST 2T-4S » par la société HETERENE, le tétrabéhénate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendue sous la dénomination HEST 2T-4B par la société HETERENE.

15 On peut encore citer les cires de silicone comme les alkyl ou alkoxy-diméticone ayant de 16 à 45 atomes de carbone, les cires fluorées.

On peut également utiliser la cire obtenue par hydrogénation d'huile d'olive estérifiée avec l'alcool stéarylique vendue sous la dénomination « PHYTOWAX Olive 18 L 57 » ou bien encore les cires obtenues par hydrogénation d'huile de

20 ricin estérifiée avec l'alcool cétylique vendus sous la dénomination « PHYTOWAX ricin 16L64 et 22L73 », par la société SOPHIM. De telles cires sont décrites dans la demande FR-A- 2792190.

Selon un mode de réalisation particulier, les compositions selon l'invention

25 peuvent comprendre au moins une cire dite cire collante c'est-à-dire possédant un collant supérieur ou égal à 0,7 N.s et une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa.

Le collant de la cire est déterminé par la mesure de l'évolution de la force (force de compression ou force d'étirement) en fonction du temps, à 20 °C à l'aide du

30 texturomètre vendu sous la dénomination « TA-TX2i[®] » par la société RHEO, équipé d'un mobile en polymère acrylique en forme de cône formant un angle de 45°.

Le protocole de mesure est le suivant :

La cire est fondue à une température égale au point de fusion de la cire + 10 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 25 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures de telle sorte que la surface de la cire soit plane et lisse, puis
5 la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure du collant.

Le mobile du texturomètre est déplacé à la vitesse de 0,5 mm/s, puis pénètre dans la cire jusqu'à une profondeur de pénétration de 2 mm. Lorsque le mobile a pénétré dans la cire à la profondeur de 2 mm, le mobile est maintenu fixe pendant
10 1 seconde (correspondant au temps de relaxation) puis est retiré à la vitesse de 0,5 mm/s.

Pendant le temps de relaxation, la force (force de compression) décroît fortement jusqu'à devenir nulle puis, lors du retrait du mobile, la force (force d'étirement) devient négative pour ensuite croître à nouveau vers la valeur 0. Le collant
15 correspond à l'intégrale de la courbe de la force en fonction du temps pour la partie de la courbe correspondant aux valeurs négatives de la force (force d'étirement). La valeur du collant est exprimée en N.s.

La dureté est mesurée selon le protocole décrit précédemment.

Comme cire collante, on peut utiliser un (hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en
20 C₂₀-C₄₀ (le groupe alkyle comprenant de 20 à 40 atomes de carbone), comme par exemple les cires vendues sous les dénominations « Kester Wax K 82 P® » et « Kester Wax K 80 P® » par la société KOSTER KEUNEN.

On peut également citer la cire microcristalline commercialisée sous la référence SP18 par la société STRAHL and PITSCH qui présente une dureté d'environ 0,46
25 MPa et une valeur de collant d'environ 1 N.s.

Les cires citées ci-dessus présentent généralement un point de fusion commençante inférieur à 45 °C.

30 La ou les cires peu(ven)t être présente(s) sous forme d'une microdispersion aqueuse de cire. On entend par microdispersion aqueuse de cire, une dispersion aqueuse de particules de cire, dans laquelle la taille desdites particules de cire est inférieure ou égale à environ 1 µm.

Les microdispersions de cire sont des dispersions stables de particules colloïdales de cire, et sont notamment décrites dans "Microemulsions Theory and Practice", L.M. Prince Ed., Academic Press (1977) pages 21-32.

En particulier, ces microdispersions de cire peuvent être obtenues par fusion de la cire en présence d'un tensioactif, et éventuellement d'une partie de l'eau, puis addition progressive d'eau chaude avec agitation. On observe la formation intermédiaire d'une émulsion du type eau-dans-huile, suivie d'une inversion de phase avec obtention finale d'une microémulsion du type huile-dans-eau. Au refroidissement, on obtient une microdispersion stable de particules colloïdales solides de cire.

Les microdispersion de cire peuvent également être obtenues par agitation du mélange de cire, de tensioactif et d'eau à l'aide de moyen d'agitation tels que les ultrasons, l'homogénéisateur haute pression, les turbines.

Les particules de la microdispersion de cire ont de préférence des dimensions moyennes inférieures à 1 μm (notamment allant de 0,02 μm à 0,99 μm), de préférence inférieures à 0,5 μm (notamment allant de 0,06 μm à 0,5 μm).

Ces particules sont constituées essentiellement d'une cire ou d'un mélange de cires. Elles peuvent toutefois comprendre en proportion minoritaire des additifs gras huileux et/ou pâteux, un tensioactif et/ou un additif/actif liposoluble usuel.

Par corps gras pâteux, on entend un composé gras lipophile comportant à la température de 23°C une fraction liquide et une fraction solide.

Ledit composé pâteux a de préférence une dureté à 20°C allant de 0,001 à 0,5 MPa, de préférence de 0,002 à 0,4 MPa.

La dureté est mesurée selon une méthode de pénétration d'une sonde dans un échantillon de composé et en particulier à l'aide d'un analyseur de texture (par exemple le TA-XT2i de chez Rhéo) équipé d'un cylindre en inox de 2 mm de diamètre. La mesure de dureté est effectuée à 20°C au centre de 5 échantillons.

Le cylindre est introduit dans chaque échantillon à une pré-vitesse de 1mm/s puis à une vitesse de mesure de 0,1 mm/s, la profondeur de pénétration étant de 0,3 mm. La valeur relevée de la dureté est celle du pic maximum.

La fraction liquide du composé pâteux mesurée à 23°C représente de préférence 9 à 97% en poids du composé. Cette fraction liquide à 23°C représente de

préférence entre 15 et 85%, de préférence encore entre 40 et 85% en poids. La fraction liquide en poids du composé pâteux à 23°C est égale au rapport de l'enthalpie de fusion consommée à 23°C sur l'enthalpie de fusion du composé pâteux.

- 5 L'enthalpie de fusion du composé pâteux est l'enthalpie consommée par le composé pour passer de l'état solide à l'état liquide. Le composé pâteux est dit à l'état solide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme solide cristalline. Le composé pâteux est dit à l'état liquide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme liquide.
- 10 L'enthalpie de fusion du composé pâteux est égale à l'aire sous la courbe du thermogramme obtenu à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D. S. C), tel que le calorimètre vendu sous la dénomination MDSC 2920 par la société TA instrument, avec une montée en température de 5 ou 10°C par minute, selon la norme ISO 11357-3:1999. L'enthalpie de fusion du composé pâteux est la
- 15 quantité d'énergie nécessaire pour faire passer le composé de l'état solide à l'état liquide. Elle est exprimée en J/g.
- L'enthalpie de fusion consommée à 23°C est la quantité d'énergie absorbée par l'échantillon pour passer de l'état solide à l'état qu'il présente à 23°C constitué d'une fraction liquide et d'une fraction solide.
- 20 La fraction liquide du composé pâteux mesurée à 32°C représente de préférence de 30 à 100% en poids du composé, de préférence de 80 à 100%, de préférence encore de 90 à 100% en poids du composé. Lorsque la fraction liquide du composé pâteux mesurée à 32°C est égale à 100%, la température de la fin de la plage de fusion du composé pâteux est inférieure ou égale à 32°C.
- 25 La fraction liquide du composé pâteux mesurée à 32°C est égale au rapport de l'enthalpie de fusion consommée à 32°C sur l'enthalpie de fusion du composé pâteux. L'enthalpie de fusion consommée à 32°C est calculée de la même façon que l'enthalpie de fusion consommée à 23°C.
- 30 Les corps pâteux sont généralement des composés hydrocarbonés comme les lanolines et leurs dérivés ou encore des PDMS.

La nature et la quantité des corps solides sont fonction des propriétés mécaniques et des textures recherchées.

A titre indicatif, la composition peut contenir de 0,1 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition, mieux de 1 à 40 % et encore mieux de 5 à 20% en poids.

- 5 La composition selon l'invention peut également comprendre, outre la cellulose modifiée ou le dérivé de cellulose modifié, un polymère filmogène dit additionnel.

10 Parmi les polymères filmogènes additionnels utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges. Comme polymère filmogène, on peut citer en particulier les polymères acryliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères cellulosiques autres que les dérivés de cellulose modifiés liposolubles.

- 15 Les polymères filmogènes additionnels peuvent être solubles ou dispersibles dans une phase grasse liquide, qui peut être la phase grasse liquide de la composition, ils peuvent également être choisis parmi les polymères filmogènes hydrosolubles ou dispersibles dans une phase aqueuse (aussi appelés latex).

- 20 Le polymère filmogène additionnel peut être présent en une teneur allant 0,1 à 30% en poids en matière sèche, par rapport au poids total de la composition et mieux de 0,5 à 15% en poids.

- 25 La composition selon l'invention peut en outre comprendre une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes pulvérulentes comme les pigments, les nacrés, et les paillettes bien connues de l'homme du métier. Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids et mieux de 1 à 25% en poids.

30 Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition.

Par nacres, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre.

Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

On peut également citer les pigments à effet tels les particules comportant un substrat organique ou minéral, naturel ou synthétique, par exemple le verre, les résines acrylique, le polyester, le polyuréthane, le polyéthylène téréphtalate, les céramiques ou les aluminés, ledit substrat étant recouvert ou non de substances métalliques comme l'aluminium, l'or, l'argent, le platine, le cuivre, le bronze, ou d'oxydes métalliques comme le dioxyde de titane, l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome et leurs mélanges.

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. . On peut également utiliser les pigments interférentiels, notamment à cristaux liquides ou multicouches.

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red 17, le D&C Green 6, le β -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow 11, le D&C Violet 2, le D&C orange 5, le jaune quinoléine, le rocou. Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène, le sel disodique de ponceau, le sel disodique du vert d'alizarine, le jaune de quinoléine,

le sel trisodique d'amarante, le sel disodique de tartrazine, le sel monosodique de rhodamine, le sel disodique de fuchsine, la xanthophylle.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins une charge, notamment en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids. Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée. Ces charges servent notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.

Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique (par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorombique, etc). On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®) (Orgasol® de chez Atochem), de poly- β -alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques expansées telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les vitamines, les épaississants, les gélifiants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les fibres, les agents anti-chutes des cheveux, les

agents de soin du cil, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, ou leurs mélanges.

5 Par "fibre", il faut comprendre un objet de longueur L et de diamètre D tel que L soit très supérieur à D, D étant le diamètre du cercle dans lequel s'inscrit la section de la fibre. En particulier, le rapport L/D (ou facteur de forme) est choisi dans la gamme allant de 3,5 à 2500, de préférence de 5 à 500, et mieux de 5 à 150.

10 En particulier, les fibres ont une longueur allant de 1 μ m à 10 mm, de préférence de 0,1 mm à 5 mm et mieux de 0,3 mm à 3 mm.

Les fibres utilisables dans la composition de l'invention peuvent être choisies parmi les fibres rigides ou non rigides, elles peuvent être d'origine synthétique ou naturelle, minérale ou organique.

15 Les fibres peuvent être présentes dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 à 10% en poids, mieux de 0,5 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

20 Les gélifiants utilisables dans les compositions selon l'invention peuvent être des gélifiant hydrophiles, lipophiles, organiques ou minéraux, polymériques ou moléculaires.

25 Comme gélifiant lipophile minéral, on peut citer les argiles éventuellement modifiées comme les hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium d'acide gras en C₁₀ à C₂₂, comme l'hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl diméthyl ammonium telle que, par exemple, celle commercialisée sous la dénomination de « Bentone 38V® » par la société ELEMENTIS.

30 On peut également citer la silice pyrogénée éventuellement traitée hydrophobe en surface dont la taille des particules est inférieure à 1 μ m. Il est en effet possible de modifier chimiquement la surface de la silice, par réaction chimique générant une diminution du nombre de groupes silanol présents à la surface de la silice. On peut notamment substituer des groupes silanol par des groupements hydrophobes : on obtient alors une silice hydrophobe. Les groupements hydrophobes peuvent être :

- des groupements triméthylsiloxyle, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthylidisilazane. Des silices ainsi traitées sont dénommées « Silica silylate » selon le CTFA (6^{ème} édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références
5 « Aerosil R812[®] » par la société DEGUSSA, « CAB-O-SIL TS-530[®] » par la société CABOT,

- des groupements diméthylsilyloxyle ou polydiméthylsiloxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de polydiméthylsiloxane ou du diméthylchlorosilane. Des silices ainsi traitées sont
10 dénommées « Silica diméthyl silylate » selon le CTFA (6^{ème} édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références « Aerosil R972[®] », et « Aerosil R974[®] » par la société DEGUSSA, « CAB-O-SIL TS-610[®] » et « CAB-O-SIL TS-720[®] » par la société CABOT.

La silice pyrogénée hydrophobe présente en particulier une taille de particules
15 pouvant être nanométrique à micrométrique, par exemple allant d'environ de 5 à 200 nm.

Les gélifiants lipophiles organiques polymériques sont par exemple les organopolysiloxanes élastomériques partiellement ou totalement réticulés, de
20 structure tridimensionnelle, comme ceux commercialisés sous les dénominations de « KSG6[®] », « KSG16[®] » et de « KSG18[®] » par la société SHIN-ETSU, de « Trefil E-505C[®] » et « Trefil E-506C[®] » par la société DOW-CORNING, de « Gransil SR-CYC[®] », « SR DMF10[®] », « SR-DC556[®] », « SR 5CYC gel[®] », « SR DMF 10 gel[®] » et de « SR DC 556 gel[®] » par la société GRANT INDUSTRIES, de
25 « SF 1204[®] » et de « JK 113[®] » par la société GENERAL ELECTRIC ; les copolymères séquencés de type « dibloc » ou « tribloc » du type polystyrène/polyisoprène, polystyrène/polybutadiène tels que ceux commercialisés sous la dénomination de « Luvitol HSB[®] » par la société BASF, du type polystyrène/copoly(éthylène-propylène) tels que ceux commercialisés
30 sous la dénomination de « Kraton[®] » par la société SHELL CHEMICAL CO ou encore du type polystyrène/copoly(éthylène-butylène) ; les polycondensats de type polyamide résultant de la condensation entre (α) au moins un acide choisi parmi les acides dicarboxyliques comprenant au moins 32 atomes de carbone

tels que les acides gras dimères et (β) un alkylène diamine et en particulier l'éthylène diamine, dans lequel le polymère polyamide comprend au moins un groupe acide carboxylique terminal estérifié ou amidifié avec au moins un mono alcool ou une mono amine comprenant de 12 à 30 atomes de carbone linéaires et saturés, et en particulier, les copolymères d'éthylène diamine/dilinoléate de stéaryle tel que celui commercialisé sous la dénomination "Uniclear 100 VG[®]" par la société ARIZONA CHEMICAL ; l'éthylcellulose comme celle vendue sous la dénomination d'« Ethocel[®] » par la société DOW CHEMICAL ; les galactommananes comportant de un à six, et en particulier de deux à quatre, groupes hydroxyle par ose, substitués par une chaîne alkyle saturée ou non, comme la gomme de guar alkylée par des chaînes alkyle en C₁ à C₆, et en particulier en C₁ à C₃ et leurs mélanges.

Parmi les gélifiants lipophiles pouvant être utilisés dans les compositions selon l'invention, on peut encore citer les esters de dextrine et d'acide gras, tels que les palmitates de dextrine, notamment tels que ceux commercialisés sous les dénominations de « Rheopearl TL[®] » ou « Rheopearl KL[®] » par la société CHIBA FLOUR.

On peut encore citer les polyamides siliconés du type polyorganosiloxane. Ces polymères siliconés peuvent appartenir aux deux familles suivantes :

- 1) des polyorganosiloxanes comportant au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène, ces deux groupes étant situés dans la chaîne du polymère, et/ou
- 2) des polyorganosiloxanes comportant au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène, ces deux groupes étant situés sur des greffons ou ramifications.

Ces polymères sont décrits dans les documents US-A-5 874 069, US-A-5,919,441, US-A-6,051,216 et US-A-5,981,680.

Lorsque la composition selon l'invention comprend un milieu aqueux, elle peut comprendre un gélifiant hydrophile ou hydrosoluble.

Comme gélifiant hydrophile ou hydrosolubles, on peut citer :

- les homo- ou copolymères d'acides acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et leurs esters et en particulier les produits vendus sous les dénominations

5 « VERSICOL F » ou « VERSICOL K » par la société ALLIED COLLOID, « UTRAHOLD 8 » par la société CIBA-GEIGY, les acides polyacryliques de type SYNTHALEN K,

10 - les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations « RETEN » par la société HERCULES, le polyméthacrylate de sodium vendu sous la dénomination « DARVAN N°7 » par la société VANDERBILT, les sels de sodium d'acides polyhydroxycarboxyliques vendus sous la dénomination « HYDAGEN F » par la société HENKEL,

15 - les copolymères acide polyacryliques/acrylates d'alkyle de type PEMULEN, - l'AMPS (Acide polyacrylamidométhyl propane sulfonique neutralisé partiellement à l'ammoniaque et hautement réticulé) commercialisé par la société CLARIANT,

- les copolymères AMPS/acrylamide de type SEPIGEL ou SIMULGEL commercialisés par la société SEPPIC, et

20 - les copolymères AMPS/méthacrylates d'alkyle polyoxyéthylénés (réticulés ou non) et leurs mélanges.

Comme autres exemples de polymères gélifiants hydrosolubles, on peut citer :

25 - les protéines comme les protéines d'origine végétale telles que les protéines de blé, de soja ; les protéines d'origine animale tels que les kératines, par exemples les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques ;

- les polymères de chitine ou de chitosane anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques ;

30 - les polymères de cellulose non liposolubles tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose ;

- les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de l'éther méthylvinylique et de l'anhydride maléique, le copolymère

de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; les copolymères de vinylpyrrolidone et de caprolactame ; l'alcool polyvinylique;

- les polyuréthanes associatifs tels que le polymère C_{18} -OE₁₂₀- C_{18} de la société SERVO DELDEN (commercialisé sous le nom SER AD FX1100, molécule à fonction uréthane et poids moléculaire moyen en poids de 1300), OE étant un motif oxyéthyléné, le Rhéolate 205 à fonction urée vendu par la société RHEOX ou encore le Rhéolate 208 ou 204 (ces polymères étant vensus sous forme pure) ou le DW 1206B de chez RHOM & HAAS à chaîne alkyle en C_{20} et à liaison uréthane, vendu à 20 % en matière sèche dans l'eau. On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polyuréthanes associatifs notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemple, de tels polymères on peut citer, le SER AD fx1010, le SER AD FX1035 et le SER AD 1070 de la société SERVO DELDEN, le Rhéolate 255, le Rhéolate 278 et le Rhéolate 244 vendus par la société RHEOX. On peut aussi utiliser le produit DW 1206F et le DW 1206J, ainsi que l'Acrysol RM 184 ou l'Acrysol 44 de la société RHOM & HAAS, ou bien encore le Borchigel LW 44 de la société BORCHERS,

- les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, tels que :
 - les gommes arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ;
 - les alginates et les carraghénanes ;
 - les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés ;
 - la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals ;
 - l'acide désoxyribonucléique ;
 - les mucopolysaccharides tels que l'acide hyaluronique, les chondroïtines sulfate, et leurs mélanges.

- Les gélifiants lipophiles ou hydrophiles peuvent être présents dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,05 à 40% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 à 20% et mieux de 1 à 15% en poids.

La composition selon l'invention peut contenir des agents tensioactifs émulsionnants présents notamment en une proportion allant de 0,5 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, mieux de 1 à 15% et mieux de 3 à 10 %. Ces agents tensioactifs peuvent être choisis parmi des agents
5 tensioactifs anioniques, cationiques ou non ioniques. On peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER », volume 22, p.333-432, 3ème édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p.347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques et non-ioniques.

10

A titre de tensioactifs utilisables dans la composition selon l'invention on peut citer :

a) les agents tensioactifs non ioniques de HLB supérieur ou égal à 8 à 25 °C, utilisés seuls ou en mélange; on peut citer notamment :

15

- les éthers oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant comporter de 1 à 150 groupes oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) de glycérol ;

- les éthers oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant comporter de 1 à 150 groupes oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) d'alcools gras (notamment d'alcool en C8-C24, et de préférence en C12-C18) tels que l'éther oxyéthyléné de l'alcool cétéarylique à 30 groupes oxyéthylénés (nom CTFA "Cetareth-30 ") et l'éther oxyéthyléné du mélange d'alcools gras en C12-C15 comportant 7 groupes oxyéthylénés (nom CTFA "C12-15 Pareth-7" commercialisé sous la dénomination « NEODOL 25-7 »[®] par SHELL CHEMICALS ;

20

- les esters d'acide gras (notamment d'acide en C8-C24, et de préférence en C16-C22) et de polyéthylène glycol (pouvant comprendre de 1 à 150 motifs d'éthylèneglycol) tels que le stéarate de PEG-50 et le monostéarate de PEG-40 commercialisé sous le nom MYRJ 52P par la société ICI UNIQUEMA;

25

- les esters d'acide gras (notamment d'acide en C8-C24, et de préférence en C16-C22) et des éthers de glycérol oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant comporter de 1 à 150 groupes oxyéthylénés et/ou oxypropylénés), comme le monostéarate de PEG-200 glycéryle vendu sous la dénomination « Simulsol 220 TM » par la société SEPPIC ; le stéarate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT

30

- S vendu par la société GOLDSCHMIDT, l'oléate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT O vendu par la société GOLDSCHMIDT, le cocoate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit VARIONIC LI 13 vendu par la société SHEREX,
- 5 l'isostéarate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT L vendu par la société GOLDSCHMIDT et le laurate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT I de la société GOLDSCHMIDT ;
- les esters d'acide gras (notamment d'acide en C8-C24, et de
 - 10 préférence en C16-C22) et des éthers de sorbitol oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant comporter de 1 à 150 groupes oxyéthylénés et/ou oxypropylénés), comme le polysorbate 60 vendu sous la dénomination « Tween 60 » par la société UNIQUEMA ;
 - la diméthicone copolyol, telle que celle vendue sous la
 - 15 dénomination « Q2-5220 » par la société DOW CORNING ;
 - la diméthicone copolyol benzoate (FINSOLV SLB 101 et 201 de la société FINTEX) ;
 - les copolymères d'oxyde propylène et d'oxyde d'éthylène, également appelés polycondensats OE/Op comme par exemple les
 - 20 polycondensats tribloc polyéthylène glycol / polypropylène glycol / polyéthylène glycol vendus sous les dénominations "SYNPERONIC" comme les "SYNPERONIC PE/ L44" et "SYNPERONIC PE/F127 " par la société ICI, et leurs mélanges.
 - et leurs mélanges.
- 25 b) les agents tensioactif non ioniques de HLB inférieur à 8 à 25 °C, éventuellement associés à un ou plusieurs agents tensioactif non ioniques de HLB supérieur à 8 à 25 °C, tels que cités ci-dessus tels que :
- les esters et éthers d'oses tels que les stéarate de sucrose, cocoate de sucrose, stéarate de sorbitan et leurs mélanges comme l'Arlatone
 - 30 2121 commercialisé par la société ICI ;
 - les esters d'acides gras (notamment d'acide en C8-C24, et de préférence en C16-C22) et de polyol, notamment de glycérol ou de sorbitol, tels que stéarate de glycéryle, stéarate de glycéryle tel que le produit vendu sous la dénomination TEGIN M par la société GOLDSCHMIDT, laurate de glycéryle tel

que le produit vendu sous la dénomination IMWITOR 312 par la société HULS, stéarate de polyglycéryl-2, tristéarate de sorbitan, ricinoléate de glycéryle ;

- le mélange de cyclométhicone/diméthicone copolyol vendu sous la dénomination "Q2-3225C" par la société DOW CORNING.

5 c) Les tensioactifs anioniques tels que :

- les sels d'acides gras en C₁₆-C₃₀ notamment ceux dérivant des amines, comme le stéarate de triéthanolamine;

- les sels d'acides gras polyoxyéthylénés notamment ceux dérivant des amines ou les sels alcalins, et leurs mélanges ;

10 - les esters phosphoriques et leurs sels tels que le "DEA oleth-10 phosphate" (Crodafos N 10N de la société CRODA) ;

- les sulfosuccinates tels que le "Disodium PEG-5 citrate lauryl sulfosuccinate" et le "Disodium ricinoleamido MEA sulfosuccinate"

- les alkyléthersulfates tels que le lauryl éther sulfate de sodium ;

15 - les iséthionates ;

- les acylglutamates tels que le "Disodium hydrogenated tallow glutamate" (AMISOFT HS-21 R commercialisé par la société AJINOMOTO) et leurs mélanges.

Convient tout particulièrement à l'invention, le stéarate de triéthanolamine. Ce
20 dernier est généralement obtenu par simple mélange de l'acide stéarique et de la triéthanolamine.

On utilise de préférence des tensioactifs permettant l'obtention d'émulsion huile-
dans-eau ou cire-dans-eau.

25

La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules
30 notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple. La composition peut être anhydre, par exemple il peut s'agir d'une pâte ou d'une stick anhydre. La composition peut être une composition non rincée.

L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de stick, de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple (notamment de pâte ayant de viscosité dynamique à 25°C de l'ordre de 0,1 à 40 Pa.s sous une vitesse de cisaillement de 200 s⁻¹, après 10 minutes de mesure en géométrie cône/plan). La composition peut être anhydre, par exemple il peut s'agir d'une pâte anhydre.

L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

La composition selon l'invention peut être une composition de maquillage comme les produits pour le teint (fonds de teint), les fards à joues ou à paupières, les sticks de rouge à lèvres, les produits anti-cernes, les blush, les mascaras, les eye-liners, les produits de maquillage des sourcils, les crayons à lèvres ou à yeux, les produits pour les ongles, tels que les vernis à ongles, les produits de maquillage du corps, les produits de maquillage des cheveux (mascara ou laque pour cheveux).

La composition selon l'invention peut également être un produit de soin de la peau du corps et du visage, notamment un produit solaire ou de coloration de la peau (tel qu'un autobronzant).

Selon un mode de réalisation, l'invention a pour objet une composition de revêtement des fibres kératiniques (telles que les cils, les sourcils, les cheveux)

5 Une telle composition peut se présenter sous différentes formes : par exemple, sous la forme d'émulsions diphasiques cire-dans-eau ou eau-dans-cire, de dispersions aqueuses ou anhydres.

10 En particulier, la composition peut être un produit de maquillage des fibres kératiniques telles que les cils (mascara), un produit de maquillage des lèvres ou de la peau.

15 Selon une variante, l'invention a pour objet une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, une phase grasse liquide et une cellulose ou un ester de cellulose modifiés liposolubles, ladite cellulose ou ledit ester de cellulose modifiés comportant des fonctions hydroxyles libres remplacées, en tout ou partie, par des groupes hydrophobes choisis parmi les radicaux de formule $-O-Y-R$, dans laquelle :

- R représente un groupe choisi parmi :

20 A) les groupes hydrocarbonés à chaînes linéaires ou ramifiées, saturés ou insaturés, ou cycliques saturés ou insaturés, comprenant de 8 à 50 atomes de carbone pour la cellulose modifiée ou de 4 à 50 atomes de carbone pour l'ester de cellulose modifié,

25 lesdits groupes pouvant comporter dans leurs chaînes un ou plusieurs groupes aromatiques et/ou un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si, S ;

lesdits groupes pouvant être fluorés ou perfluorés ;

30 B) les groupes de nature polymérique choisis parmi les polyoléfines, les polydiènes hydrogénés ou non hydrogénés, les polycondensats lipophiles et leurs mélanges,

- Y représente une liaison simple ou un groupe de liaison divalent.

Selon une autre variante, l'invention a pour objet une composition cosmétique anhydre comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, une phase

grasse liquide et au moins 4% d'un dérivé de cellulose modifié liposoluble, ledit dérivé de cellulose modifié comportant des fonctions hydroxyles libres remplacées, en tout ou partie, par des groupes hydrophobes choisis parmi les radicaux de formule $-O-Y-R$, dans laquelle :

5 - R représente un groupe choisi parmi :

A) les groupes hydrocarbonés à chaînes linéaires ou ramifiées, saturés ou insaturés, ou cycliques saturés ou insaturés de 4 à 50 atomes de carbone pour le dérivé de cellulose modifié,

10 lesdits groupes pouvant comporter dans leurs chaînes un ou plusieurs groupes aromatiques et/ou un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si, S ;

 lesdits groupes pouvant être fluorés ou perfluorés ;

15 B) les groupes de nature polymérique choisis parmi les polyoléfines, les polydiènes hydrogénés ou non hydrogénés, les polycondensats lipophiles et leurs mélanges,

 - Y représente une liaison simple ou un groupe de liaison divalent.

20 La présente invention a également pour objet un ensemble cosmétique comprenant :

- un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et

- une composition telle que décrite précédemment disposée à l'intérieur dudit compartiment.

25

Le récipient peut être sous toute forme adéquate. Il peut être notamment sous forme d'un flacon, d'un tube, d'un pot, d'un étui, d'une boîte, d'un sachet ou d'un boîtier.

30 L'élément de fermeture peut être sous forme d'un bouchon amovible, d'un couvercle, d'un opercule, d'une bande déchirable, ou d'une capsule, notamment du type comportant un corps fixé au récipient et une casquette articulée sur le corps. Il peut être également sous forme d'un élément assurant la fermeture sélective du récipient, notamment une pompe, une valve, ou un clapet.

- Le récipient peut être associé à un applicateur, notamment sous forme d'une brosse comportant un arrangement de poils maintenus par un fil torsadé. Une telle brosse torsadée est décrite notamment dans le brevet US 4 887 622. Il peut être également sous forme d'un peigne comportant une pluralité d'éléments d'application, obtenus notamment de moulage. De tels peignes sont décrits par exemple dans le brevet FR 2 796 529. L'applicateur peut être sous forme d'un pinceau, tel que décrit par exemple dans le brevet FR 2 722 380. L'applicateur peut être sous forme d'un bloc de mousse ou d'élastomère, d'un feutre, ou d'une spatule. L'applicateur peut être libre (houppette ou éponge) ou solidaire d'une tige portée par l'élément de fermeture, tel que décrit par exemple dans le brevet US 5 492 426. L'applicateur peut être solidaire du récipient, tel que décrit par exemple le brevet FR 2 761 959.
- Le produit peut être contenu directement dans le récipient, ou indirectement. A titre d'exemple, le produit peut être disposé sur un support imprégné, notamment sous forme d'une lingette ou d'un tampon, et disposé (à l'unité ou plusieurs) dans une boîte ou dans un sachet. Un tel support incorporant le produit est décrit par exemple dans la demande WO 01/03538.
- L'élément de fermeture peut être couplé au récipient par vissage. Alternativement, le couplage entre l'élément de fermeture et le récipient se fait autrement que par vissage, notamment via un mécanisme à baïonnette, par encliquetage, serrage, soudage, collage, ou par attraction magnétique. Par "encliquetage" on entend en particulier tout système impliquant le franchissement d'un bourrelet ou d'un cordon de matière par déformation élastique d'une portion, notamment de l'élément de fermeture, puis par retour en position non contrainte élastiquement de ladite portion après le franchissement du bourrelet ou du cordon.
- Le récipient peut être au moins pour partie réalisé en matériau thermoplastique. A titre d'exemples de matériaux thermoplastiques, on peut citer le polypropylène ou le polyéthylène.
- Alternativement, le récipient est réalisé en matériau non thermoplastique, notamment en verre ou en métal (ou alliage).

Le récipient peut être à parois rigides ou à parois déformables, notamment sous forme d'un tube ou d'un flacon tube.

- 5 Le récipient peut comprendre des moyens destinés à provoquer ou faciliter la distribution de la composition. A titre d'exemple, le récipient peut être à parois déformables de manière à provoquer la sortie de la composition en réponse à une surpression à l'intérieur du récipient, laquelle surpression est provoquée par écrasement élastique (ou non élastique) des parois du récipient. Alternativement,
- 10 notamment lorsque le produit est sous forme d'un stick, ce dernier peut être entraîné par un mécanisme à piston. Toujours dans le cas d'un stick, notamment de produit de maquillage (rouge à lèvres, fond de teint, etc.), le récipient peut comporter un mécanisme, notamment à crémaillère, ou avec une tige filetée, ou avec une rampe hélicoïdale, et apte à déplacer un stick en direction de ladite
- 15 ouverture. Un tel mécanisme est décrit par exemple dans le brevet FR 2 806 273 ou dans le brevet FR 2 775 566. Un tel mécanisme pour un produit liquide est décrit dans le brevet FR 2 727 609.

- 20 Le récipient peut être constitué d'un boîtier avec un fond délimitant au moins un logement contenant la composition, et un couvercle, notamment articulé sur le fond, et apte à recouvrir au moins en partie ledit fond. Un tel boîtier est décrit par exemple dans la demande WO 03/018423 ou dans le brevet FR 2 791 042.

- 25 Le récipient peut être équipé d'un essoreur disposé au voisinage de l'ouverture du récipient. Un tel essoreur permet d'essuyer l'applicateur et éventuellement, la tige dont il peut être solidaire. Un tel essoreur est décrit par exemple dans le brevet FR 2 792 618.

- 30 La composition peut être à la pression atmosphérique à l'intérieur du récipient (à température ambiante) ou pressurisée, notamment au moyen d'un gaz propulseur (aérosol). Dans ce dernier cas, le récipient est équipé d'une valve (du type de celles utilisées pour les aérosols).

Le contenu des brevets ou demandes de brevets cités précédemment sont incorporés par référence dans la présente demande.

Les exemples qui suivent illustrent de manière non limitative les compositions selon l'invention.

Sauf indication contraire, les quantités sont exprimées en gramme.

Exemple 1 : Préparation d'un acétobutyrate de cellulose à groupes latéraux ester d'isostéaryle.

Les réactifs utilisés sont les suivants :

- acétobutyrate de cellulose CAB 553-0,4 d'EASTMAN comportant 4,8 % en poids d'hydroxyles libres (non esterifiés) ;

- chlorure d'isostéaryle ($C_{18}H_{35}OCl$, $M = 302,5$) : quantité pour estérifier les 2/3 des $-OH$ résiduels de l'acétobutyrate cellulose = 0,188 moles soit 56,87 g.

- triéthylamine = 20 g (qsp neutralisation de l'HCl dégagé lors de la réaction)

- mélange solvant 1 000 g constitué par la méthyl éthyl cétone (500g) + du toluène (500g).

Le mode opératoire est le suivant :

Dans un réacteur de 3 l avec agitation centrale, réfrigérant et introduction d'azote, on introduit 1800 g d'un mélange solvant constitué par 900 g de méthyl éthyl cétone et 900 g de toluène.

Sous agitation et à température ambiante, on introduit peu à peu 100 g de poudre ou granulé d'acétobutyrate de cellulose CAB 553-04. On chauffe ensuite sous agitation à 50°C pendant 1 heure pour dissoudre complètement l'ester de cellulose. Lorsque la dissolution est totale on ramène la température ambiante en refroidissant, toujours sous agitation et on introduit 20 g de triéthylamine.

On fait barboter un courant d'azote dans la solution sous agitation et on refroidit la solution à + 5°C dans un bain de glace.

5 Au dessus du réacteur, et, contenu dans une ampoule à introduction, on introduit 56,87 g de chlorure d'isostéaryle dissout dans un mélange de 100 de méthyl éthyl cétone et 100g de toluène.

Lorsque la température de la solution contenue dans le réacteur est descendue à + 5°C, on introduit goutte à goutte la solution de chlorure d'isostéaryle en maintenant la température intérieure à + 10°C. La durée d'introduction est d'1h30.

10

Une fois l'ajout effectué, on laisse revenir sous agitation à température ambiante et on maintient la réaction pendant 18 heures. Durant la réaction, le chlorhydrate de triéthylamine formé précipite dans le milieu. On filtre la solution obtenue purifiée par précipitation, à température ambiante et sous agitation dans 10 litres

15

d'éthanol absolu.

Le précipité de polymère obtenu est récupéré et séché sous vide jusqu'à poids constant. On obtient ainsi 145 g de polymère séché.

20

Exemple 2: Mascara waterproof

On peut réaliser la composition de mascara suivante :

Cire de Paraffine	2,2
Cire de Carnauba	4,5
Cire d'abeille	9,9
Hectorite modifiée (« Bentone 38V ») d'Elementis	5,3
Copolymère acétate de Vinyl/stéarate d'allyle (Mexomère PQ de la Société Chimex)	2,21

61

Dérivé cellulosique liposoluble de l'exemple 1	10 en MA*
Polylaurate de vinyle	0,75
Conservateurs	0,2
Carbonate de propylène	1,75
Talc	1
Pigments	5
Isododécane	Qsp 100

MA* : matière active

Exemple 3: Mascara émulsion cire dans eau

5

On peut réaliser la composition de mascara suivante

Cire de Candellila	4,5
Cire de paraffine	4
Cire d'abeille	8, 5
Acide stéarique	5,8
Isononyl isononanoate	10
Dérivé liposoluble de l'exemple 1	5 en MA
Oxyde de fer noir	8
Triethanolamine	2,4
Hydroxyéthylcellulose	0,9
Gomme arabique	3,4
conservateurs	qs
Eau	Qsp 100

10

Exemple 4 : Rouge à lèvres liquide

62

Polymère de l'exemple 1	20 en MA
Isododécane	Qsp 100
Polybutène hydrogéné	2.1
octyldodecanol	0.9
Phényltriméthicone dc 556	2.1
Copolymère vinylpyrrolidone /1 eicosène (antaron V 220 isp)	1.2
pigments	3

Exemple 5 : Stick de rouge à lèvres

Cire de polyéthylène	15
Polymère de l'ex 1	15 en MA
Isododecane	Qsp 100
Polybutène hydrogéné	8.2
octyldodecanol	3.6
Phényltriméthicone dc 556	4.8
Copolymère vinylpyrrolidone /1 eicosène (antaron V 220 isp)	1.2
pigments	10

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique de maquillage de la peau, des lèvres, des cils ou
5 des ongles, comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, une phase grasse liquide et une cellulose ou un dérivé de cellulose modifiés liposolubles, ladite cellulose ou ledit dérivé de cellulose modifiés comportant des fonctions hydroxyles libres remplacées, en tout ou partie, par des groupes hydrophobes choisis parmi les radicaux de formule $-O-Y-R$, dans laquelle :
- 10 - R représente un groupe choisi parmi :
- A) les groupes hydrocarbonés à chaînes linéaires ou ramifiées, saturés ou insaturés, ou cycliques saturés ou insaturés, comprenant de 8 à 50 atomes de carbone pour la cellulose modifiée ou de 4 à 50 atomes de carbone pour le dérivé de cellulose modifié,
- 15 lesdits groupes pouvant comporter dans leurs chaînes un ou plusieurs groupes aromatiques et/ou un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si, S ;
- lesdits groupes pouvant être fluorés ou perfluorés ;
- ;
- 20 B) les groupes de nature polymérique choisis parmi les polyoléfines, les polydiènes hydrogénés ou non hydrogénés, les polycondensats lipophiles et leurs mélanges,
- Y représente une liaison simple ou un groupe de liaison divalent.
- 25 2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le dérivé de cellulose est choisi parmi les esters ou les éthers de cellulose.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le dérivé de cellulose est choisi parmi les alkyl éthers de cellulose ayant un
- 30 groupe alkyl comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.
4. Composition cosmétique de maquillage de la peau, des lèvres, des cils ou des ongles, comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, une phase grasse liquide et un ester de cellulose modifié liposoluble, comportant

des fonctions hydroxyles libres remplacées, en tout ou partie, par des groupes hydrophobes choisis parmi les radicaux de formule $-O-Y-R$, dans laquelle :

- R représente un groupe choisi parmi :

- 5 A) les groupes hydrocarbonés à chaînes linéaires ou ramifiées, saturés ou insaturés, ou cycliques, saturés ou insaturés, comprenant de 4 à 50 atomes de carbone, lesdits groupes pouvant comporter dans leurs chaînes un ou plusieurs groupes aromatiques et/ou un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si, S ;
- 10 lesdits groupes pouvant être fluorés ou perfluorés ;

;

- 15 B) les groupes de nature polymérique choisis parmi les polyoléfines, les polydiènes hydrogénés ou non hydrogénés, les polycondensats lipophiles et leurs mélanges,

- Y représente une liaison simple ou un groupe de liaison divalent.

5. Composition selon la revendication 1 ou 2 et 4, caractérisée en ce que le dérivé de cellulose est choisi parmi les esters issus de la réaction d'une
- 20 partie des fonctions hydroxyles libres de la cellulose avec un acide carboxylique ou un dérivé d'acide carboxylique comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

6. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que les esters de cellulose sont choisis parmi les acétates, les propionates, les butyrates, les isobutyrate, les acétobutyrate, les acétopropionates de cellulose et leurs mélanges.
- 25

7. Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le groupe de liaison divalent Y est choisi parmi les groupes $-(C=O)-$, $-(C=O)O-$, $-SO_2-$, $-CO-NH-$ ou $-CO-NR'-$, $-Si(R_3)_2-$, les R_3 identiques ou différents, étant un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifiée, comportant de 1 à 500 atomes de carbone, ou cyclique comportant de 3 à 500 atomes de carbone, ledit groupe étant saturé ou insaturé et pouvant comporter un ou plusieurs atomes de O,
- 30

N, S, Si et/ou P et R' désignant un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone.

8. Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle les groupes R sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés à chaîne linéaire comprenant de 8 à 25 atomes de carbone pour la cellulose modifiée et les groupes hydrocarbonés à chaîne linéaire comprenant de 4 à 25 atomes de carbone pour les dérivés de cellulose modifiés, en particulier les groupes hydrocarbonés linéaires saturés comprenant de 8 à 11 atomes de carbone et les groupes hydrocarbonés linéaires ayant au moins une insaturation comprenant de 8 à 22 atomes de carbone
9. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que les groupes R sont choisis parmi les groupes alkyles linéaires saturés tels que le n-butyle, le pentyle, le n-hexyle, le n-heptyle, le n-octyle, le n-nonyl, le n-décyle, le n-undécyle et leurs mélanges.
10. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que les groupes R sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés à chaînes saturées ramifiées comprenant de 8 à 50 atomes de carbone pour la cellulose modifiée et les groupes hydrocarbonés à chaînes saturées ramifiées comprenant de 4 à 50 atomes de carbone pour les dérivés de cellulose modifiés.
11. Composition selon la revendication 10 dans laquelle les groupes R sont choisis parmi les groupes alkyles ramifiés comprenant de 8 à 40 atomes de carbone
12. Composition selon la revendication 10 ou 11, dans laquelle les groupes R sont choisis parmi les groupes isobutyle, tertibutyle, isopentyle, tertiohexyle, éthyle 2-hexyle, tertiooctyle, isononyl, isodécyle, néodécyle, isododécyle, isohexadécyle, isostéaryle et leurs mélanges.

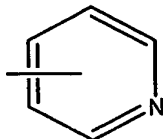
13. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle les groupes R sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés cycliques comprenant de 8 à 50 atomes de carbone, de préférence de 8 à 20 atomes de carbone pour la cellulose modifiée et les groupes hydrocarbonés cycliques comprenant de 6 à 50 atomes de carbone, de préférence de 6 à 20 atomes de carbone pour les dérivés de cellulose modifiés.
14. Composition selon la revendication 13, dans laquelle les groupes R sont choisis parmi les groupes cyclohexyle, isobornyle, adamantyle, norbornyle, et leurs mélanges.
15. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les groupes R sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés ramifiés et/ou cycliques issus de dérivés d'acides gras insaturés en comprenant de 14 à 22 atomes de carbone, tels que les alkyl ketene dimer.
16. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que les polyoléfines sont choisies parmi les polymères obtenus par homopolymérisation ou copolymérisation des monomères choisis parmi les α -oléfines comprenant par exemple de 2 à 20 atomes de carbone.
17. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que les polydiènes sont choisis parmi les polydiènes résultant de la polymérisation de diènes comprenant par exemple de 4 à 20 atomes de carbone tels que le butadiène, l'isoprène, l'hexadiène, ou parmi les polymères résultant de la polymérisation de diènes comprenant par exemple de 4 à 20 atomes de carbone avec d'autres monomères vinyliques et/ou avec le styrène ou les styrènes substitués.
18. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que les polycondensats lipophiles sont choisis parmi les polyesters, les

polyamides, les polyesteramides, les polyuréthanes, les polycarbonates, les polyurées, les copolymères (urée/uréthane), les polyéthers lipophiles et leurs mélanges.

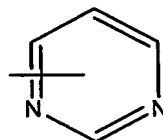
- 5 19. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les polyesters lipophiles sont issus de la polyestérification d'au moins un polyol avec au moins : un polyacide carboxylique, un dérivé de diacide ou triacide carboxylique ou un diester d'alkyle en comprenant de 1 à 5 atomes de carbone.
- 10 20. Composition selon la revendication 18 caractérisée en ce que les polyamides sont choisis parmi les polyamides obtenus par condensation entre un diacide carboxylique (ou dérivé ester en comprenant de 1 à 4 atomes de carbone aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique en
- 15 comprenant de 3 à 50 atomes de carbone et une diamine comprenant de 2 à 50 atomes de carbone aliphatique, linéaire ou ramifiée, cycloaliphatique ou aromatique.
- 20 21. Composition selon la revendication 18 caractérisée en ce que les polyuréthanes, polyurées et polyurées-uréthanes sont obtenus par polyaddition entre des diisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques et/ou aromatiques comprenant de 4 à 100 atomes de carbone, de préférence de 4 à 30 atomes de carbone et des diols ou des diamines ou des mélanges diols/diamines.
- 25 22. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le groupement R est porteur d'un ou plusieurs groupements aptes à établir une liaison hydrogène.
- 30 23. Composition selon la revendication précédente, dans laquelle le groupement apte à établir une liaison hydrogène est choisi parmi les groupes de formules suivantes :
- hydroxyle -OH ;
 - acide carboxylique -COOH ;

68

- amino $-NR_1R_2$ avec R_1 et R_2 , identiques ou différents ;
- pyridino de formule :

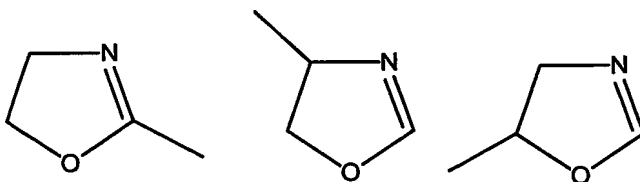


- pyrimidino de formule :



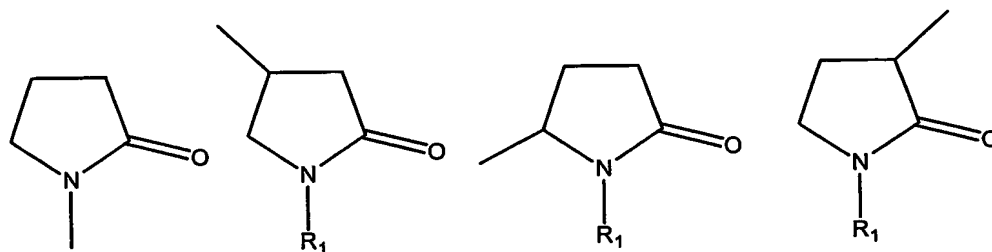
5

- oxazolino répondant à l'une des formules suivantes :



- amido de formules $-NH-CO-R'$ ou $-CO-NH-R_1$;
- pyrrolidono répondant à l'une des formules suivantes :

10



- carbamoyl de formules $-O-CO-NH-R'$ ou $-NH-CO-O-R'$;
- thiocarbamoyl de formules $-O-CS-NHR_1$ ou $-NH-CS-O-R'$;
- carbonato $-O-CO-O-R'$;
- uréyl $-NR_1-CO-N(R_1)_2$, les R_1 étant identiques ou différents ;
- thiouréyl $-NR_1-CS-N(R_1)_2$, les R_1 étant identiques ou différents ;
- oxamido $-NR_1-CO-CO-N(R_1)_2$ avec les R_1 identiques ou différents ;
- guanidino $-NH-C(=NH)-N(R_1)_2$ avec les R_1 identiques ou différents ;

15

20

- biguanidino $-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-\text{N}(\text{R}_1)_2$ avec les R_1 identiques ou différents ;
 - sulfonamido $-\text{NR}_1-\text{S}(=\text{O})_2-\text{R}'$,
avec R_1 et R' représentant H ou un groupe alkyle comprenant de 1 à 4
5 atomes de carbone, R' représentant un radical alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.
24. Composition selon l'une des revendication précédentes, caractérisée en ce
que la cellulose modifiée ou le dérivé de cellulose modifié est soluble à une
10 concentration d'au moins 1% en poids par rapport au poids total de la
composition, dans l'huile majoritaire en poids de la phase grasse liquide, à
température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (10⁵ Pa).
25. Composition selon l'une des revendication précédentes, caractérisée en ce
15 que la cellulose modifiée ou le dérivé de cellulose modifié liposolubles est
filmogène.
26. Composition selon l'une des revendication précédentes, caractérisée en ce
que la cellulose ou le dérivé de cellulose modifiés liposolubles représentent de
20 0,5 à 50%, de préférence de 1 à 45%, mieux de 4 à 40% et encore mieux de 5
à 30% en poids en matière sèche, par rapport au poids total de la composition
selon l'invention.
27. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en
25 ce que la phase grasse comprend au moins une huile choisi parmi les huiles
volatiles.
28. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que
l'huile volatile est choisie parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16
30 atomes de carbones, les huiles de siliconées linéaires ou cycliques volatiles
ayant notamment de 2 à 10 atomes de silicium et leurs mélanges.

29. Composition selon la revendication 27 ou 28, caractérisée en ce que l'huile volatile est choisie parmi les alcanes ramifiés en C₈-C₁₈ comme les isoparaffines en C₈-C₁₈ telles que l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane
- 5 30. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que l'huile volatile représente de 0,1% à 95 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 1 à 65% en poids et mieux de 2 à 50% en poids.
- 10 31. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse comprend au moins une huile non volatile.
32. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse représente de 0,01 à 98% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 75% et mieux de 1 à 15 60% en poids.
33. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse comprend au moins une huile non volatile.
- 20 34. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une phase aqueuse
35. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la phase aqueuse représente de 0,1 % à 65% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 1 % à 55% en poids et mieux de 5 à 25 50% en poids.
36. Composition selon l'une des revendications 1 à 34, caractérisée en ce qu'elle est anhydre.
- 30 37. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère filmogène additionnel choisi parmi les

polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges.

38. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le polymère filmogène additionnel est choisi parmi les polymères acryliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères cellulosiques autres que les dérivés de cellulose modifiés liposolubles et leurs mélanges.
39. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le polymère filmogène additionnel représente de 0,1 à 30% en poids en matière sèche, par rapport au poids total de la composition et mieux de 0,5 à 15% en poids.
40. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles et les matières colorantes pulvérulentes, tels que les pigments, les nacres et les paillettes.
41. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la matière colorante est présente en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.
42. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un corps gras solides à température ambiante choisi parmi les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges.
43. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,1 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition, mieux de 1 à 40 % et encore mieux de 5 à 20% en poids.

44. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une charge.
45. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la charge est présente en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids.
46. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un gélifiant lipophile ou hydrophile, organique ou minéral, polymérique ou moléculaire.
47. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le gélifiant lipophile ou hydrophile est présent en une teneur allant de 0,05 à 40% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 à 20% et mieux de 1 à 15% en poids.
48. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un ingrédient cosmétique choisi parmi les vitamines, les épaississants, les gélifiants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les fibres, les agents anti-chutes des cheveux, les agents de soin du cil, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, ou leurs mélanges.
49. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple ou de pâte anhydre, de stick ou de solide coulé.

50. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est un produit de maquillage des fibres kératiniques.
51. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est un mascara.
52. Composition selon l'une des revendications 1 à 49, caractérisée en ce qu'elle est un produit de maquillage de la peau.
53. Composition selon l'une des revendications 1 à 49, caractérisée en ce qu'elle est un produit de maquillage des lèvres.
54. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 53 pour améliorer la tenue et/ou le non transfert du maquillage sur les matières kératiniques.
55. Utilisation d'une cellulose ou d'un dérivé de cellulose modifiés liposolubles, ladite cellulose ou ledit dérivé de cellulose modifiés comportant des fonctions hydroxyles libres remplacées, en tout ou partie, par des groupes hydrophobes choisis parmi les radicaux de formule $-OYR$, dans laquelle :
- R représente un groupe choisi parmi :
 - A) les groupes hydrocarbonés à chaînes linéaires ou ramifiées, saturés ou insaturés, ou cycliques saturés ou insaturés, comprenant de 8 à 50 atomes de carbone pour la cellulose modifiée ou de 4 à 50 atomes de carbone pour le dérivé de cellulose modifié, lesdits groupes pouvant comporter dans leurs chaînes un ou plusieurs groupes aromatiques et/ou un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si, S ;
 - lesdits groupes pouvant être fluorés ou perfluorés ;
 - B) les groupes de nature polymérique choisis parmi les polyoléfines, les polydiènes hydrogénés ou non hydrogénés, les polycondensats lipophiles et leurs mélanges,

- Y représente une liaison simple ou un groupe de liaison divalent, pour obtenir une composition de bonne texture, facile à appliquer et conduisant sur la peau, les lèvres ou les fibres kératiniques à un dépôt de bonne tenue et/ou qui ne transfère pas.

5

56. Procédé cosmétique de maquillage des matières kératiniques consistant à appliquer sur lesdites matières kératiniques une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, une phase grasse liquide et une cellulose ou un dérivé de cellulose modifiés liposolubles, ladite cellulose ou ledit dérivé de cellulose modifiés comportant des fonctions hydroxyles libres remplacées, en tout ou partie, par des groupes hydrophobes choisis parmi les radicaux de formule –OYR, dans laquelle :

10

- R représente un groupe choisi parmi :

15

A) les groupes hydrocarbonés à chaînes linéaires ou ramifiées, saturés ou insaturés, ou cycliques saturés ou insaturés, comprenant de 8 à 50 atomes de carbone pour la cellulose modifiée ou de 4 à 50 atomes de carbone pour le dérivé de cellulose modifié, lesdits groupes pouvant comporter dans leurs chaînes un ou plusieurs groupes aromatiques et/ou un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si, S ;

20

lesdits groupes pouvant être fluorés ou perfluorés ;

25

B) les groupes de nature polymérique choisis parmi les polyoléfines, les polydiènes hydrogénés ou non hydrogénés, les polycondensats lipophiles et leurs mélanges,

- Y représente une liaison simple ou un groupe de liaison divalent.

30

57. Procédé cosmétique de maquillage des matières kératiniques consistant à appliquer sur lesdites matières kératiniques une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, une phase grasse liquide et un ester de cellulose modifié liposoluble, ledit ester de cellulose modifié comportant des fonctions hydroxyles libres remplacées, en tout ou partie, par des groupes hydrophobes choisis parmi les radicaux de formule –OYR, dans laquelle :

- R représente un groupe choisi parmi :

A) les groupes hydrocarbonés à chaînes linéaires ou ramifiées, saturés ou insaturés, ou cycliques saturés ou insaturés, comprenant de 4 à 50 atomes de carbone, lesdits groupes pouvant comporter dans leurs chaînes un ou plusieurs groupes aromatiques et/ou un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si, S ;
lesdits groupes pouvant être fluorés ou perfluorés ;

B) les groupes de nature polymérique choisis parmi les polyoléfines, les polydiènes hydrogénés ou non hydrogénés, les polycondensats lipophiles et leurs mélanges,

- Y représente une liaison simple ou un groupe de liaison divalent.

58. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, une phase grasse liquide et une cellulose ou un ester de cellulose modifiés liposolubles, ladite cellulose ou ledit ester de cellulose modifiés comportant des fonctions hydroxyles libres remplacées, en tout ou partie, par des groupes hydrophobes choisis parmi les radicaux de formule -O-Y-R, dans laquelle :

- R représente un groupe choisi parmi :

A) les groupes hydrocarbonés à chaînes linéaires ou ramifiées, saturés ou insaturés, ou cycliques saturés ou insaturés, comprenant de 8 à 50 atomes de carbone pour la cellulose modifiée ou de 4 à 50 atomes de carbone pour l'ester de cellulose modifié,

lesdits groupes pouvant comporter dans leurs chaînes un ou plusieurs groupes aromatiques et/ou un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si, S ;

lesdits groupes pouvant être fluorés ou perfluorés ;

B) les groupes de nature polymérique choisis parmi les polyoléfines, les polydiènes hydrogénés ou non hydrogénés, les polycondensats lipophiles et leurs mélanges,

- Y représente une liaison simple ou un groupe de liaison divalent.

59. Composition cosmétique anhydre comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, une phase grasse liquide et au moins 4% d'un dérivé de cellulose modifié liposoluble, ledit dérivé de cellulose modifié comportant des fonctions hydroxyles libres remplacées, en tout ou partie, par des groupes hydrophobes choisis parmi les radicaux de formule -O-Y-R, dans laquelle :
- 5
- R représente un groupe choisi parmi :
 - A) les groupes hydrocarbonés à chaînes linéaires ou ramifiées, saturés ou insaturés, ou cycliques saturés ou insaturés comprenant de 4 à 50 atomes de carbone,
10 lesdits groupes pouvant comporter dans leurs chaînes un ou plusieurs groupes aromatiques et/ou un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si, S ;
lesdits groupes pouvant être fluorés ou perfluorés ;
15
 - B) les groupes de nature polymérique choisis parmi les polyoléfinés, les polydiènes hydrogénés ou non hydrogénés, les polycondensats lipophiles et leurs mélanges,
 - Y représente une liaison simple ou un groupe de liaison divalent.
20